

УДК 669.14

ФОРМИРОВАНИЕ ФУЛЛЕРЕНОВ В СТРУКТУРЕ ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВОВ В ПРОЦЕССЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ, ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ И ДЕФОРМАЦИИ

Кузеев И.Р.¹, Закирничная М.М.², Попова С.В.³, Гималова М.Р.⁴

Уфимский государственный нефтяной технический университет», г. Уфа

e-mail: ¹kuzeev2002@mail.ru, ²zakirnichnayamarina@gmail.com,

³svetpv2007@yandex.ru, ⁴milya0102@yandex.ru

Аннотация. С помощью инфракрасной спектроскопии и качественного химического анализа изучена структура углерода в составе железоуглеродистого сплава, которая определяет основные эксплуатационные характеристики конструкционных сталей. Традиционные представления о структурном состоянии углерода в составе железоуглеродистых сплавов являются весьма противоречивыми. В свете современных представлений на структуру углерода и в связи с обнаружением фуллеренов C_{60} и C_{70} в составе железоуглеродистого сплава выдвинута гипотеза о фуллереновой природе углерода в железной матрице. В результате качественного химического анализа обнаружены металлофуллереновые и фуллереновые комплексы. ИК-Фурье спектроскопия показала идеальную сходимость спектра эталонных образцов фуллеренов C_{60} и C_{70} после обработки плавиковой кислотой со спектром осадка железоуглеродистых сплавов.

Ключевые слова: железоуглеродистый сплав, фуллерен, углерод, цементит, железофуллереновый комплекс, ИК-Фурье спектроскопия, кристаллизация, расслоение

Железоуглеродистый сплав относится к многокомпонентным системам. Основными компонентами железоуглеродистого сплава является железо и углерод. Чистое железо пластично, прочность его невелика. При добавлении углерода к железу его прочность значительно увеличивается. Атомы углерода могут занимать в пространственной решетке свободное место между атомами (ионами) железа. По размеру атомы углерода приблизительно в два раза меньше атома железа. Однако при комнатной температуре в пространственной решетке железа таким способом может поместиться всего лишь 0,0001 % углерода. Остальным атомам углерода приходится находить другие пути внедрения в матрицу железа. При этом незначительные количества углерода заметно влияют на свойства железа, повышая прочность и твердость, что может быть обусловлено формированием кластеров из атомов углерода в структуре железной матрицы при кристаллизации.

С момента построения диаграммы железо-цементит прошло более тридцати лет. С тех пор в представления о структуре железоуглеродистых сплавов не вносились изменения, хотя природа самого цементита не определена однозначно. Согласно работам [2, 3] цементит относится к химическим соединениям благодаря постоянству химического состава, выражаемого химической формулой Fe_3C .

Есть и другая точка зрения [1], согласно которой цементит относят к промежуточной фазе с ковалентно-металлическим типом связи.

Цементит сложно отнести к химическим соединениям по нескольким весьма веским причинам:

1. в химической формуле цементита не соблюдается правило валентности;
2. цементит нестабилен, вследствие чего до сих пор нет однозначного метода выделения цементита из стали;
3. свойства цементита изменяются при термической обработке стали, в связи с чем различают три модификации цементита: цементит первичный, цементит вторичный и цементит третичный;
4. характер связи в кристаллической решетке цементита смешанный – ковалентно-металлический, что не свойственно химическому соединению.

Помимо существующей неясности в природе цементита, имеется еще ряд фактов, которые ставят под сомнение существующие представления о распределении углерода и его структуре в матрице железа.

Так, согласно законам термодинамики формирование новой фазы с энергетической точки зрения невыгодный процесс, поскольку сопровождается значительным уменьшением энтропии, поэтому начало устойчивого роста кристаллической фазы объясняется случайными флуктуациями. Однако появление в системе жизнеспособного зародыша есть результат достаточно большой (и, вообще говоря, редкой) флуктуации [4].

Железоуглеродистый сплав – метастабильная система. Основной теорией, рассматривающей метастабильные состояния, является теория спинодального распада, который обусловлен конкурирующими процессами упорядочения и расслоения при дальнедействующем потенциале межатомного взаимодействия. Расслаивание наблюдается, когда суммарное изменение энтальпии смешения компонентов системы положительно и атомы разных элементов отталкиваются друг от друга, и наблюдается тенденция к сегрегации атомов одного сорта. При спинодальном распаде процессы диффузии не ведут к выравниванию концентраций, а наоборот усиливают градиент концентраций. Эвтектоидный распад в стали, приводящий к образованию перлита – это по сути спинодальный распад [5].

При низких концентрациях углерода в составе железа в процессе расслаивания формируются скопления из атомов углерода. При объединении атомов углерода энергия электронного газа в структуре железоуглеродистого сплава понижается, причем это понижение больше, чем суммарное понижение от двух и более одиночных атомов, что является следствием сильного притяжения атомов углерода в матрице железа. Чем больше атомов углерода объединяется, тем сильнее между ними притяжение [6]. Однако в силу кинетических затруднений, определяемых высокой вязкостью системы, объединение примесных атомов останавливается на определенной стадии и не доходит до конца. Возникающие при незавер-

шенном фазовом разделении структуры являются термодинамически метастабильными, или неустойчивыми, хотя и стабильными химически. Есть ряд оснований предполагать, что такими структурами в составе железоуглеродистого сплава могут быть фуллерены и железофуллереновые комплексы.

Так, различными методами установлено [7, 8] существование фуллеренов C_{60} и C_{70} и железофуллереновых комплексов в составе железоуглеродистых сплавов.

Образование фуллеренов в структуре железоуглеродистых может происходить при каталитическом участии атомов железа по механизму, предложенному в работе [9], в которой рассматривается процесс самоорганизации углеродных фрагментов с атомом железа в фуллерен (рис. 1).

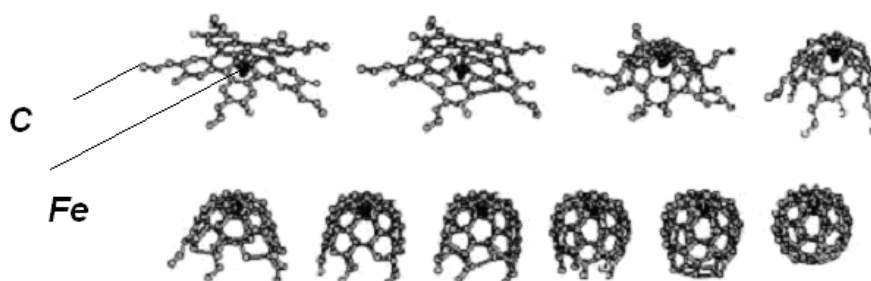


Рис. 1. Самоорганизация углеродных фрагментов с атомом железа в фуллерен C_{60} [9]

При высоких температурах атомы железа вследствие облегчения диффузионных процессов претерпевают переход из внутренней полости фуллерена наружу и обратно (экзо \leftrightarrow эндоизомеризация) (рис. 2) [9].

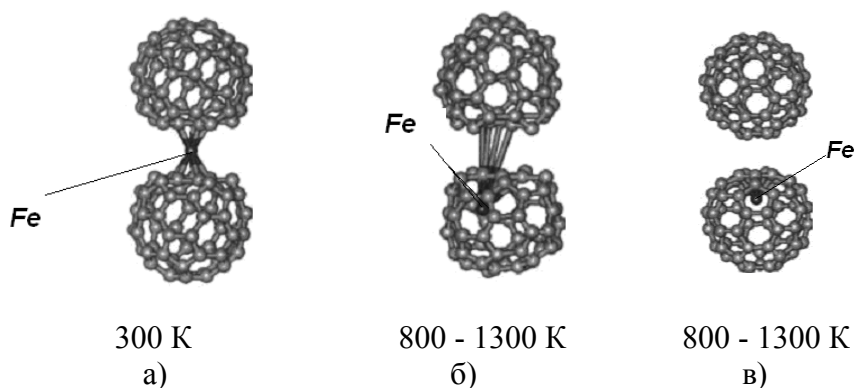


Рис. 2. Термический распад экзо-железа [9]:

- а) бис-[60] фуллерен-экзо-железо;
- б) обратимая изомеризация – «проскок» атома железа;
- в) необратимая реакция изомеризации, завершённая распадом до эндо-железо-[60] фуллерена и свободного фуллерена

При высоких температурах цементит распадается на железо и углерод, который растворяется в γ -Fe. На сегодняшний день нет единого мнения, как происходит этот распад. Если рассматривать цементит как железофуллереновый композит, то механизм становится ясен.

Кристаллическая решетка, состоящая из фуллеренов, соединенных с атомами железа имеет ковалентно-металлический характер (рис. 2а). В плоскости связи ковалентные, однако, в параллельных плоскостях связи металлические. Такая кристаллическая решетка хорошо согласуется с кристаллической решеткой цементита, имеющего смешанный ковалентно-металлический характер связи в кристаллической решетке. Внутри каждого слоя имеется ковалентная связь металл-углерод, а связь между слоями осуществляется атомами металла.

Известно, что основой железоуглеродистого сплава является α -Fe, которое при 727 °С переходит в γ -Fe [1-3]. Углерод способен ограниченно растворяться в α - и γ -Fe, образуя твердый раствор. В пересыщенном твердом растворе углерода в α -Fe формируются так называемые зоны Гинье-Престона, которые представляют собой весьма малые (субмикроскопические) объемы с резко повышенной концентрацией растворенного компонента. При образовании твердого раствора углерода в γ -Fe атомы растворенного элемента располагаются вблизи ядра дислокации, образуя атмосферы Коттрелла. Образование «атмосфер» сопровождается уменьшением искажения решетки, что предопределяет их устойчивость. Выход или отрыв атомов из атмосферы Коттрелла требует значительной энергии, что, вероятно, свидетельствует о сильном взаимодействии между атомами углерода в «углеродной атмосфере». Как и в процессе расслаивания при кристаллизации железоуглеродистых сплавов, в пересыщенных по углероду зонах Гинье-Престона и атмосферах Коттрелла устанавливаются связи между атомами углерода с формированием жестких кластеров – фуллеренов, с характерной икосаэдрической симметрией.

Таким образом, накопленный опыт в области физики твердого тела и физикохимии углерода, связанный со структурой железоуглеродистого сплава, приводит к гипотезе о фуллереновой природе углерода в составе железоуглеродистых сплавов. Для подтверждения полученной гипотезы необходимо провести молекулярно-структурный анализ железоуглеродистого сплава. В качестве физического метода был использован метод инфракрасной спектроскопии по способу прессования таблеток с бромидом калия. Прибор, на котором осуществлялся спектральный анализ – ИК-Фурье спектрометр Avatar ESP.

В качестве реактива для разрушения металлической матрицы железоуглеродистого сплава использовалась плавиковая кислота, использование которой обусловлено ее избирательным действием на элементы структуры стали. Плавиковая кислота не разрушает фуллереновую структуру, при этом она не действует на графит [7, 10].

Экспериментальная часть

Исследования проводили с образцами из углеродистой стали 10, стали 20, стали 45 и стали 65Г с различным содержанием углерода. Металлический образец делится на мелкие кусочки (не более 1 г) без локального нагрева (при нарезке на фрезерном станке необходимо работать на низких оборотах и при постоянном охлаждении водой). В пластиковом пузырьке на 5 - 10 мл из непрозрачного пластика, обладающего высокой устойчивостью к плавиковой кислоте, образец заливается 5 мл кислоты и выдерживается в ней до полного растворения (4 - 6 суток в зависимости от структуры металла). Образовавшийся осадок фильтруется с помощью пластиковой воронки, фильтровальной бумаги и плотного натурального волокна для предотвращения потери мелких углеродных частиц. Фильтрат высушивается (естественным путем или в вакууме для ускорения процесса). Далее готовится мелкодисперсный порошок. Параллельно готовится порошок бромида калия. На аналитических весах взвешивается необходимое количество подготовленных порошков для приготовления таблетки. Оптимальная концентрация образца в таблетке составляет 2 - 3 %. Увеличение концентрации приводит к низкой пропускающей способности в ИК диапазоне и снижению чувствительности анализа. После взвешивания порошки тщательно смешиваются так, чтобы обеспечить равномерное распределение их друг в друге. Полученная смесь засыпается в таблетку и прессуется для получения тонкого прозрачного слоя исследуемого образца. Подготовленная смесь анализируется и идентифицируется на ИК-Фурье спектрометре.

Для получения спектра эталонных образцов, фуллерены C_{60} (99,9 %) и C_{70} (99,7 %) заливаются плавиковой кислотой в одинаковом соотношении массы плавиковой кислоты на массу эталона. Фуллерены выдерживаются в плавиковой кислоте 7 суток. По окончании выдержки фуллерены отфильтровываются, высушиваются и смешиваются с бромидом калия для получения спектра методом прессования таблеток на ИК-Фурье спектрометре. При смешении выдержанных в плавиковой кислоте фуллеренов с порошком бромида калия наблюдается смена черной окраски на ярко-оранжевую, свойственную бромидам фуллеренов. На рис. 3 представлен ИК-Фурье спектр смеси бромидов фуллеренов C_{60} и C_{70} . Бедный спектр инфракрасного поглощения фуллеренов является прямым указанием на высокую симметрию этой молекулы, и, в конечном счете, служит неопровержимым доказательством ее структуры [7]. Поглощение на частотах 483 см^{-1} и 739 см^{-1} соответствует полярной связи между молекулой фуллерена и атомом брома. Большая интенсивность спектральных линий, несмотря на незначительное содержание фуллеренов в таблетке (0,2 %), обусловлена высокой полярностью связи между молекулой фуллерена и атомом брома.

При смешении с бромидом калия анализируемого металлического порошка также наблюдается его окрашивание в ярко-оранжевый цвет, косвенно свидетель-

ствующий о присутствии бромидов фуллеренов. На рис. 4 после показан спектр железоуглеродистой стали 45 в состоянии поставки. Спектры осадков стали 10, стали 20 и стали 65Г соответствуют приведенному спектру стали 45.

В результате спектрального анализа наблюдается идентичность спектров эталонных образцов фуллеренов и углерода в структуре железной матрицы.

В случае присутствия графита в составе железоуглеродистого сплава на спектре должен наблюдаться характерный пик на частоте 1660 см^{-1} . Поглощения на данной частоте не наблюдается.

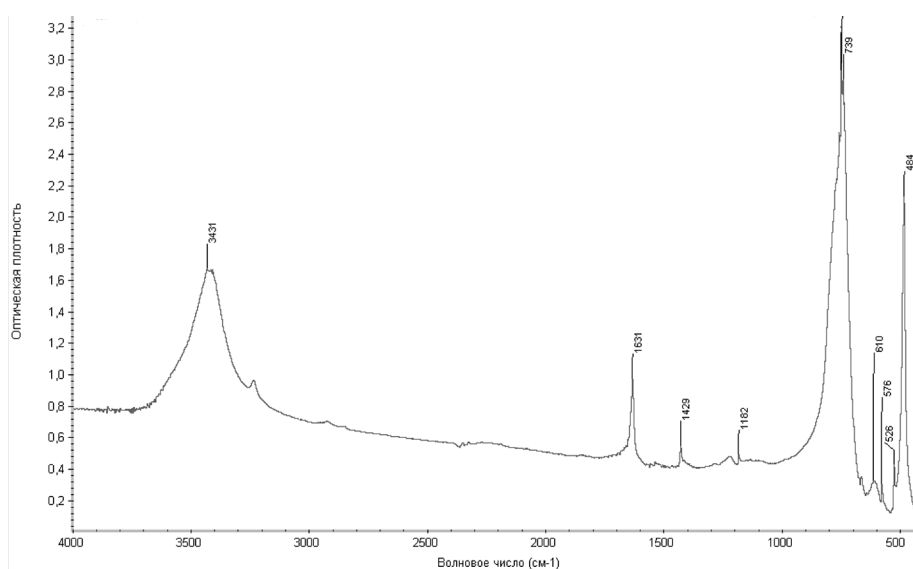


Рис. 3. ИК-Фурье спектр бромидов фуллеренов $C_{60}:C_{70} = 1:1$

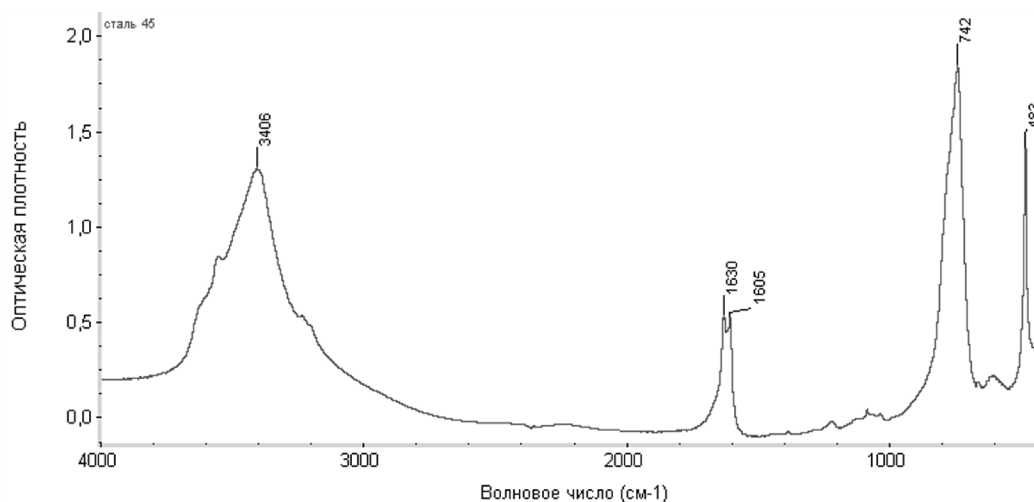


Рис. 4. ИК-спектр образца стали 45 после разрушения матрицы железа плавиковой кислотой

Поглощение на частоте 1630 см^{-1} соответствует карбонильной связи между молекулой фуллерена и атомом кислорода. Двойная полоса поглощения на частоте 1600 см^{-1} и 1630 см^{-1} обусловлена присутствием внутри фуллереновой полости атома железа.

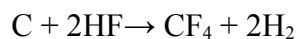
Пробоподготовка, проводимая для спектрального анализа, не позволяет обнаруживать экзоэдральные железофуллереновые комплексы, поскольку они менее стабильны по сравнению с эндоэдральными фуллереновыми комплексами и разрушаются под действием плавиковой кислоты [11].

После обработки плавиковой кислотой получаем порошок FeF_3 желто-зеленого цвета с вкраплениями углеродной фазы, плохо растворимыми в воде. Основа полученного порошка достаточно хорошо растворима в воде при комнатной температуре. Взаимодействие плавиковой кислоты с железоуглеродистым сплавом можно описать следующими реакциями:

1. $\text{Fe}^{2+} + 2\text{HF} \rightarrow \text{FeF}_3 + \text{H}_2$
2. $\text{Fe} + 4\text{HF} \rightarrow 2\text{FeF}_3 + 2\text{H}_2$
3. $\text{Fe} + \text{HF} \rightarrow \text{FeF}_2 + \text{H}_2$
4. $\text{C}^n + 4\text{HF} \rightarrow \text{CH}_4 + 4\text{F}^-$
5. $\text{C}_{60} + \text{HF} \rightarrow \text{C}_{60}\text{F}_{45} + \text{H}^+$
6. $\text{C}_{70} + \text{HF} \rightarrow \text{C}_{70}\text{F}_{45} + \text{H}^+$
7. $\text{Fe@C}_{60} + \text{HF} \rightarrow \text{Fe@C}_{60}\text{F}_{45} + \text{H}^+$
8. $\text{Fe@C}_{70} + \text{HF} \rightarrow \text{Fe@C}_{70}\text{F}_{45} + \text{H}^+$

В процессе растворения выделяется водород и метан.

Включения черного цвета свидетельствуют в пользу того, что углерод либо находится в виде графита, либо в виде фуллеренов. Здесь следует отметить, что исследования проводились с углеродистой сталью, имеющей феррито-перлитную структуру, в которой по традиционным представлениям должен существовать цементит в составе перлита. При взаимодействии карбидов с плавиковой кислотой углерод превращается в метан и уходит из системы (реакция 4). При наличии аморфного углерода он должен связываться со фтором с образованием бесцветных кристаллов фтористого углерода, ненаблюдаемых в ходе эксперимента:



Можно предположить, что ярко-оранжевую окраску смеси придает бромид железа (III) FeBr_3 , представляющий собой красно-бурые пластинчатые кристаллы хорошо растворимые в воде. Однако при растворении полученной смеси в воде образуется коллоидный раствор. Показательным фактом является также то, что при действии соляной кислоты на сплав железа с углеродом и последующем смешении образующегося осадка с порошком бромида калия, ярко-оранжевой окраски не наблюдается, и в инфракрасном спектре исчезают характеристические частоты, соответствующие бромидам фуллеренов (рис. 5).

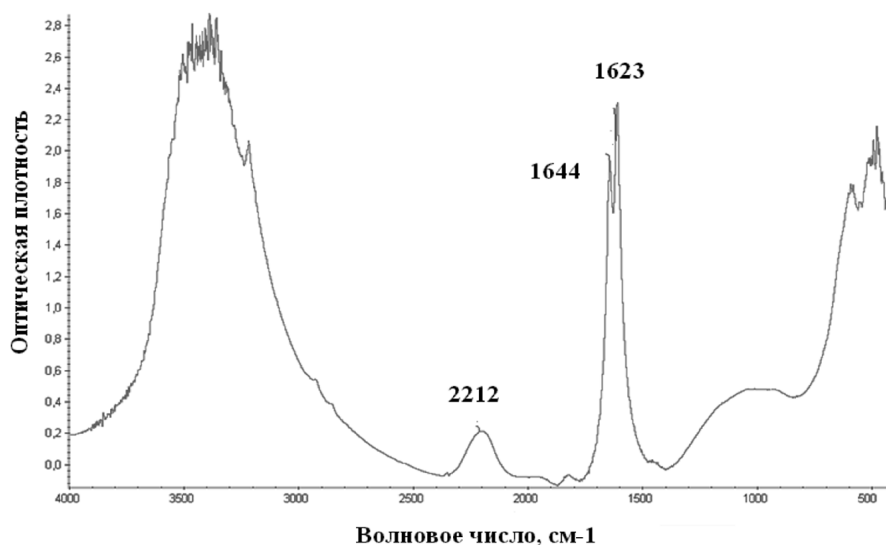


Рис. 5. ИК-спектр фуллеренов $C_{60}+C_{70}$ после обработки соляной кислотой

Таким образом, качественный химический анализ приводит нас к выводу о существовании углерода в структуре железоуглеродистых сплавов в виде фуллеренов и их комплексов с железом.

Дальнейшие исследования должны быть направлены на изучение влияния фуллеренов и фуллереновых комплексов на свойства стали. Исследования, проводимые в этом направлении, показывают высокие противоизносные и прочностные свойства при сохранении пластичности при электродуговом упрочнении поверхности низкоуглеродистой стали и при определенных условиях химико-термической обработки в среде карбоната бария и нефтяного пека [12, 13].

Литература

1. Арзамасов Б.Н., Сидорин И.И., Косолапов Г.Ф. и др. Материаловедение: учебник для вузов. 2-е изд. испр. и доп. М.: Машиностроение, 1986. 394 с.
2. Гуляев А.П. Металловедение. М.: Металлургия, 1986. 544 с.
3. Лахтин Ю.М. Металловедение и термическая обработка металлов. Учебник для вузов. 3-е изд. М.: Металлургия, 1983. 360 с.
4. Скрипов В.П., Скрипов А.В. Спинодальный распад (Фазовый переход с участием неустойчивых состояний) // Успехи физических наук. 1979. Том 128. Вып. 6. С. 193 - 231. URL: <http://ufn.ru/ru/articles/1979/6/a/> . DOI: 10.3367/UFNr.0128.197906a.0193
5. Разумов И.К. Моделирование роста колоний при спинодальном распаде метастабильных фаз // Журнал физической химии. 2009. Том 83. № 10. С. 1865 - 1871.
6. Гаврилюк В.Г. Распределение углерода в стали. Киев: Наукова думка, 1987. 208 с.

7. Закирничная М.М. Образование фуллеренов в углеродистых сталях и чугунах при кристаллизации и термических воздействиях. Уфа: Гилем, 2002. 180 с.
8. Кузеев И.Р., Попова С.В., Савичева Ю.Н. Исследование углеродных форм в железоуглеродистых сплавах // Геология. Известия Отделения наук о Земле и природных ресурсах АН РБ. 2009. № 14. С. 135 - 136.
9. Домрачев Г.А., Лазарев А.И., Каверин Б.С. и др. Роль углерода и металла в самоорганизации системы железо-углерод при различном содержании компонентов // Физика твердого тела. 2004. Т. 46. Вып. 10. С. 1901 - 1915.
10. Патент № 2124473 РФ. Способ извлечения фуллеренов / Москалев Г.Н., Грушко Ю.С., Седов В.П. Дата публикации: 10.01.1999.
11. Сидоров Л.Н., Юровская М.А., Борщевский А.Я. и др. Фуллерены: Учебное пособие. М.: Экзамен, 2005. 688 с.
12. Загорский Я.В., Загорский В.К., Попова С.В. Механизм упрочнения деталей машин электродуговым методом // Ресурсосберегающие технологии ремонта, восстановления и упрочнения деталей машин, механизмов, оборудования, инструмента и технологической оснастки от нано- до макроуровня: сб. материалов 11-й межд. науч. - практ. конф. СПб., 2009. Ч. 2. С. 119 - 122.
13. Кузеев И.Р., Попова С.В., Фазлыяхметов Р.Ф. Износостойкость стали 20 после химико-термической обработки в среде жидкого нефтяного пека // Трение и износ. 2011. Том 32. № 3. С. 256 - 262.

FULLERENES FORMATION IN IRON-CARBON ALLOYS STRUCTURE IN THE PROCESS OF CRYSTALLIZATION, TRANSITIONS AND DEFORMATION

I.R. Kuzeev¹, M.M. Zakirnichnaya², S.V. Popova¹, M.R. Gimalova⁴
Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia
e-mail: ¹kuzeev2002@mail.ru, ²zakirnichnayamarina@gmail.com,
³svetpv2007@yandex.ru, ⁴milya0102@yandex.ru

Annotation. *As the result of infrared spectroscopy and qualitative chemical analysis the carbon structure in composition of iron-carbon alloy that determine general service characteristics of constructional steel has been explored. Traditional perceptions of carbon structural condition in composition of carbon-iron alloy are enough dissonant. In view of recent developments on carbon structure and on revelation of fullerenes C₆₀ and C₇₀ in composition of iron-carbon alloy a hypothesis for fullerene substance of carbon in iron matrix has been developed. IR-Fourier spectroscopy showed perfect convergence of spectrum of reference specimens of fullerenes C₆₀ and C₇₀ after fluorhydric acid treatment and spectrum of iron-carbon alloys.*

Keywords: *iron-carbon alloy, fullerene, carbon, cementite, iron-carbon complex, IR-Fourier spectroscopy, crystallization, exfoliation*

References

1. Arzamasov B.N., Sidorin I.I., Kosolapov G.F. et al. *Materialovedenie: uchebnik dlya vtuzov. 2-e izd. ispr. i dop. (Materials science: Textbook. 2 ed.)*. Moscow, Mashinostroenie, 1986. 384 p.
2. Gulyaev A.P. *Metallovedenie (Physical metallurgy)*. Moscow, Metallurgiya, 1986. 544 p.
3. Lakhtin Yu.M. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov: uchebnik dlya vuzov (Physical metallurgy and heat treatment of metals. Textbook. 3 ed.)*. Moscow, Metallurgiya, 1983. 360 p.
4. Skripov V.P., Skripov A.V. Spinodal'nyi raspad (Fazovyi perekhod s uchastiem neustoichivyykh sostoyanii) (Spinodal decomposition (phase transitions via unstable states)), *Uspekhi fizicheskikh nauk – Sov. Phys. Usp.*, 1979, Vol. 22, pp. 193 - 231.
URL: <http://ufn.ru/en/articles/1979/6/a/>, DOI: 10.1070/PU1979v022n06ABEH005571
5. Razumov I.K. The simulation of the growth of colonies in the spinodal decomposition of metastable phases, *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2009, Vol. 83, Issue 10, pp. 1682 - 1688. (Translated from: Razumov I.K. Modelirovanie rosta kolonii pri spinodal'nom raspade metastabil'nykh faz, *Zhurnal fizicheskoi khimii*, 2009, Vol. 83, Issue 10, pp. 1865 - 1871.)
6. Gavrilyuk V.G. *Raspredelenie ugleroda v stali (Carbon distribution in steel)*. Kiev, Naukova dumka, 1987. 208 p.
7. Zakirnichnaya M.M. *Obrazovanie fullerenov v uglerodistykh stalyakh i chugunakh pri kristallizatsii i termicheskikh vozdeistviyakh (The fullerenes formation in carbon steels and cast irons under crystallization and heat treatment)*. Ufa, Gilem, 2002. 180 p.

8. Kuzeev I.R., Popova S.V., Savicheva Yu.N. Issledovanie uglerodnykh form v zhelezouglerodistykh splavakh (The investigation of carbon modifications in iron-carbon alloy), *Geologiya. Izvestiya Otdeleniya nauk o Zemle i prirodnykh resursakh AN RB (Geology. Proceedings of Department of Earth sciences and natural resources of the Academy of Sciences of the Republic)*, 2009, Issue 14, pp. 135 - 136.

9. Domracheev G.A., Lazarev A.I., Kaverin B.S. et al. The role of carbon and metal in self-assembly of the iron-carbon system at various component ratios, *Physics of the Solid State*, Vol. 46, Issue 10, pp. 1969 - 1983, DOI: 10.1134/1.1809440 (Translated from: Domracheev G.A., Lazarev A.I., Kaverin B.S. i dr. Rol' ugleroda i metalla v samoorganizatsii sistemy zhelezo - uglerod pri razlichnom sodержanii komponentov, *Fizika tverdogo tela*, 2004, Vol. 46, Issue 10, pp. 1901 - 1915).

10. Patent № 2124473 of Russian Federation. Method for recovery of fullerenes / Moscalev G.N., Grushko Yu.S., Sedov V.P. Date of publication: 10.01.1999

11. Sidorov L.N., Yurovskaya M.A., Borshchevskii A.Ya. et al. Fullereny: Uchebnoe posobie (Fullerenes: Study guide). Moscow, Ekzamen, 2005. 688 p.

12. Zagorskii Ya.V., Zagorskii V.K., Popova S.V. Mekhanizm uprochneniya detalei mashin elektrodugovym metodom (The mechanism of strengthening machines parts by electric-arc method), *Resursosberegayushchie tekhnologii remonta, vosstanovleniya i uprochneniya detalei mashin, mekhanizmov, oborudovaniya, instrumenta i tekhnologicheskoi osnastki ot nano- do makrourovnya: sb. materialov 11-i mezhd. nauch. - prakt.konf. (Proceedings of the 11-th intern. theor. and pract. conf.)*, SPb., 2009. Part 2. PP. 119 - 122.

13. Kuzeev I.R., Popova S.V., Fazlyakhmetov R.F. Wear resistance of steel 20 after thermo-chemical treatment in fluid petroleum pitch, *Journal of Friction and Wear*, 2011, Vol. 32, Issue 3, pp. 186 - 191. DOI: 10.3103/S1068366611030081 (Translated from: Kuzeev I.R., Popova S.V., Fazlyakhmetov R.F. Iznosostoičnost' stali 20 posle khimiko-termicheskoi obrabotki v srede zhidkogo nefryanogo peka, *Trenie i iznos*, Vol. 32, Issue 3, pp. 256 - 262).