

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ СТАЛИ 20 С ПОМОЩЬЮ ФУЛЛЕРЕНОВ

УДК 669.14

THE MODIFICATION OF CARBON STEEL SURFACE LAYER WITH FULLERENES PARTICIPATION

В работе обсуждается процесс модифицирования поверхности стали 20 при науглероживании из среды нефтяного пека. На основании ранее проведенных исследований и теоретических сведений о каталитической роли металлической поверхности в синтезе фуллеренов обсуждается механизм их формирования в структуре металла. Выдвигается предположение о модифицирующем эффекте при синтезе фуллеренов в поверхностном слое стали 20 за счет формирования ячеистой дислокационной субструктуры.

In the article is described the process of carbon steel surface modification when carbonization process from the oil pitch. Due to early researches and theoretical data about catalytic function of metal surface in the fullerenes synthesis is discussed mechanism of fullerenes formation in the steel surface layer from the oil pitch. It is suggested that modification effect in the fullerenes synthesis in steel surface layer cause the formation of the honeycomb dislocation substructure.

**И.Р. Кузеев, С.В. Попова,
М.Р. Гималова**
**ФГБОУ ВПО Уфимский
государственный нефтяной
технический университет**

**I.R. Kuzeev, S.V. Popova,
M.R. Gimalova**
**FSBEI Ufa state petroleum technical
university**

Ключевые слова: фуллерены, металлофуллереновый слой, микротвердость, твердость, коррозионная стойкость, модифицирование.

Keywords: fullerenes, metal-fullerene layer, microhardness, hardness, corrosion stability, modification.

Ранее [1] было установлено, что формирование фуллеренов в поверхностном слое железоуглеродистых сплавов является эффективным способом модифицирования поверхности, в результате которого сталь приобретает высокие трибологические свойства и коррозионную стойкость в кислых средах.

Механизм защиты от коррозии объясняется уникальной электронной структурой молекулы фуллерена, в которой обобществленные всеми атомами углерода, входящими в состав углеродного каркаса, электроны образуют внутри него плотное сферическое π -электронное облако. Эта особенность электронной структуры молекулы фуллерена обуславливает ее склонность к созданию интеркалированных структур – эндодральных фуллеренов, высокое сродство к электрону и, как следствие, их высокую стойкость к окислению. Внедрение молекул фуллеренов в поверхностные слои приводит к связыванию валентных электронов металла, предотвращает или снижает скорость окислительных процессов, происходящих на его поверхности.

В то же время в работе [2] было выдвинуто предположение, что фуллерены в первую очередь скапливаются на микродефектах и в местах скопления дислокаций, что может вызвать сглаживание микроконцентраторов напряжений по всей поверхности образца при формировании фуллеренов в поверхностном слое. Это также приводит к понижению коррозионной активности.

В работе исследуется механизм улучшения механических свойств стали 20 при формировании в ее поверхностном слое фуллеренов.

Авторами [3] отмечается наноструктурирование поверхности титана и меди при внедрении в нее фуллеренов. Этот эффект объясняется формированием прочных ковалентных связей молекулы фуллерена с атомами металла в поверхностном слое, что приводит к блокированию движения дислокаций и измельчению структуры. В работе [4] также отмечается формирование прочных ковалентных связей молекулы фуллерена с атомами серебра, превосходящей по силе химическую связь между отдельными атомами серебра.

В то же время молекула фуллерена представляет собой поверхность с низким значением радиуса кривизны. Такая топологическая особенность молекулы фуллерена должна привести к созданию вокруг нее поля упругих напряжений. Регулярное распределение фуллеренов в поверхностном слое металла, выявляемое с помощью электронной микроскопии, в свою очередь, должно приводить к появлению периодического поля упругих напряжений в его структуре и формированию ячеистой дислокационной субструктуры. С формированием последней может быть связан эффект модифицирования поверхности металлов, обуславливающего появление у них комплекса высоких механических свойств.

Модифицирование поверхности осуществлялось в среде нефтяного пека, представляющего собой систему широкого углеводородного состава и отличающегося от других тяжелых остатков переработки нефти преимущественным содержанием высококонденсированных ароматических соединений. Нефтяной пек получали из крекинг-остатка производства каталитического крекинга. При умеренных

температурах наблюдаются преимущественно процессы циклизации и поликонденсации углеводородов, входящих в состав сырья, последующей адсорбции высококонденсированных ароматических соединений поверхностью α -железа, дегидрированием адсорбированной молекулы асфальтена с дальнейшей самоорганизацией полученного графенового фрагмента в молекулу фуллерена. Образовавшись, молекула фуллерена внедряется в поверхностный слой металла, локально понижая его поверхностную энергию [5]. Адсорбция происходит на активных участках поверхности с избыточным значением поверхностной энергии. Такой механизм приводит к равномерному распределению молекул фуллеренов в поверхностном слое металла и пассивации поверхности [3,5].

Модифицирование осуществлялось при различном времени науглероживания (6, 8 и 12 часов) образцов стали 20 по методике, разработанной в [1]. Модифицирование включает стадию науглероживания образцов стали в среде нефтяного пека и стадию закалки науглероженных образцов. Изменением времени науглероживания предполагалось выявить различия в структуре поверхности, зависящей от измерения количественного содержания фуллеренов в ней. Создание ячеистой дислокационной субструктуры в поверхностном слое углеродистой стали должно обуславливать высокую способность к деформированию слоя на микромасштабном уровне, а формирование мартенсита при закалке – напротив, должно приводить к уменьшению пластических свойств поверхности.

Измерение микротвердости осуществлялся с помощью микротвердомера ПМТ-3М согласно ГОСТ 9450-76 до и после химико-термической обработки (ХТО). Исследование осуществлялось при нагрузке на индентор 100 грамм, время выдержки 10 секунд. Для замера микротвердости использовалось по пять образцов с одинаковым временем науглероживания. Результаты измерения микротвердости стали 20 до и после ХТО представлены на рисунках 1,2.

На рисунках 1,2 представлены графические зависимости изменения микротвердости образцов стали 20 до и после ХТО и значения микротвердости поверхности от времени ХТО соответственно.



Рисунок 1. Изменение микротвердости образцов стали 20 после ХТО в сравнении со значением микротвердости образцов до ХТО

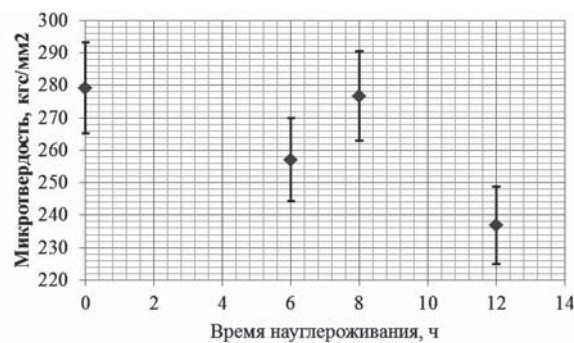


Рисунок 2. Значение микротвердости образцов стали 20 с изменением времени науглероживания

С целью определения влияния процесса модифицирования на механические свойства стали 20, были проведены измерения твердости по Роквеллу согласно ГОСТ 9012-59 с помощью твердомера Instron Wilson Hardness 574Т по всей поверхности образца до и после ХТО. Результаты измерения твердости представлены на рисунке 3.

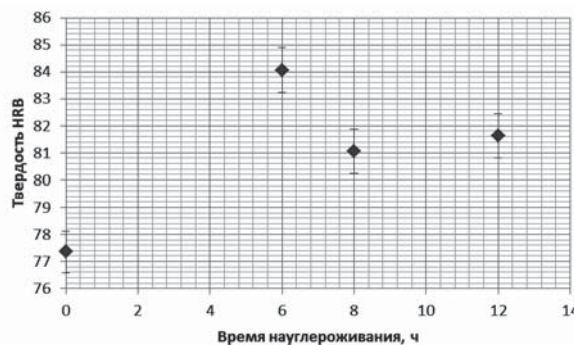


Рисунок 3. Значение твердости образцов стали 20 при изменении времени науглероживания

Погрешность измерений микротвердости и твердости не превышала 3 %.

Из графиков, представленных на рисунках 2,3 видно, что микротвердость и твердость образцов, полученных при различном времени науглероживания меняются противоположным образом в зависи-

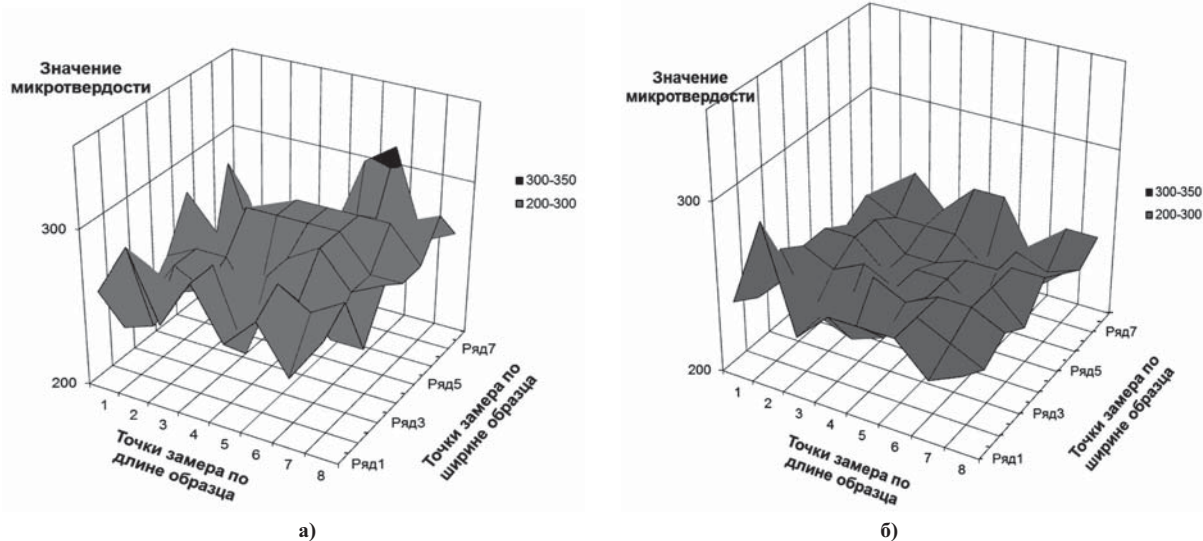


Рисунок 4. Распределение микротвердости по поверхности образца стали 20 до (а) и после (б) ХТО. Время выдержки 6 часов.

мости от времени науглероживания образцов стали 20, что свидетельствует об определяющей роли модифицированного слоя в формировании механических свойств. Понижение микротвердости поверхностного слоя стали 20 после химико-термической обработки свидетельствует об отсутствии мартенсита закалки и косвенно свидетельствует о формировании ячеистой дислокационной субструктуры.

Из графиков 1-3 можно заключить также, что оптимальным временем науглероживания является 12 часов. Полученный при этих условиях науглероживанный слой обладает лучшей способностью деформироваться на микромасштабном уровне. Этот эффект, вероятно, обусловлен увеличением толщины модифицированного слоя.

Результаты распределения микротвердости по поверхности стали 20 образцов до и после науглероживания представлены на рисунках 4 – 6.

Темные участки на полученных диаграммах соответствуют локальному повышению значения микротвердости, превышающего среднее значение микротвердости по всей поверхности образца. По количеству темных участков на приведенных диаграммах можно судить об однородности структуры модифицированного слоя и равномерности распределения напряжений по поверхности образцов после модифицирования.

По предварительным результатам, полученным в работе [1], установлено, что скорость коррозии образцов стали 20 с металлофуллереновым слоем в концентрированных растворах соляной и плавиковой кислот, уменьшается в 2 раза по сравнению с образцами стали 20 без модифицирования. Этот результат свидетельствует о перспективности метода модифицирования углеродистой стали с помощью фуллеренов с целью защиты от коррозии и требует дальнейших тщательных исследований.

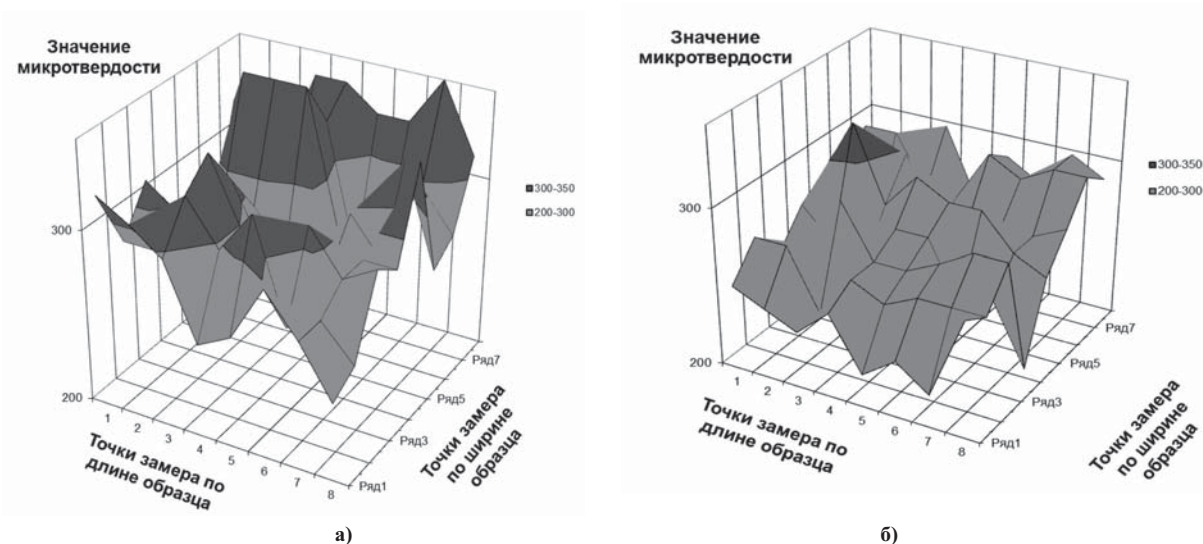


Рисунок 5. Распределение микротвердости по поверхности образца стали 20 до (а) и после (б) ХТО. Время выдержки 8 часов.

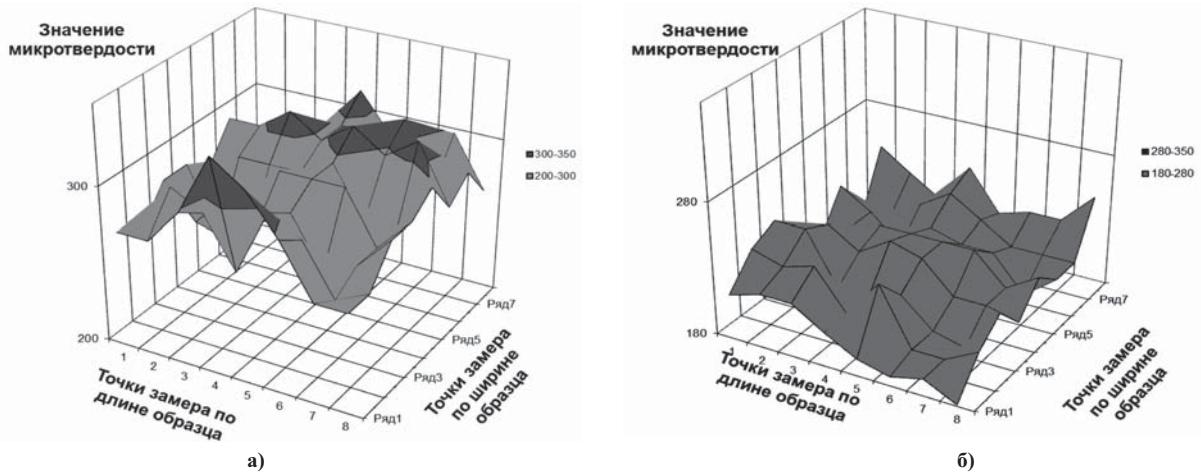


Рисунок 6. Распределение микротвердости на поверхности образца стали 20 до (а) и после (б) ХТО. Время выдержки 12 часов.

Исследования влияния фуллеренов на коррозионную активность металлических образцов проводились по ГОСТ Р 9.905-2007.

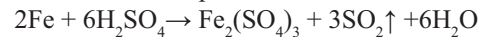
Для испытаний применялись цилиндрические образцы из стали 20 до и после науглероживания в среде нефтяного пека. Перед испытанием образцы обезжиривались и взвешивались на аналитических весах с погрешностью менее $\pm 0,1$ мг. Испытания проводились в пластиковых сосудах при температуре раствора (20 ± 1)°С. Объем раствора – не менее 10 см³ на 1 см² площади поверхности образцов. В ходе испытаний образцы периодически вынимались из раствора, тщательно промывались дистиллированной водой, высушивались и взвешивались. По результатам испытаний строились графические зависимости изменения массы образцов до и после коррозионных испытаний от времени (рисунки 8, 9).

В качестве среды для проведения испытаний на коррозионную стойкость использовался 5% раствор NaCl и 1 н раствор H₂SO₄.

При визуальном осмотре образцов после испытаний на коррозионную стойкость в 1н растворе H₂SO₄ выявлены серьезные поражения поверхности стали 20 без модифицирования. При визуальном осмотре модифицированных образцов, полученных при различном времени науглероживания в среде нефтяного пека видимой невооруженным глазом разницы в поражении поверхности не наблюдается (рисунок 7).

На рисунке 8 представлены графические зависимости изменения массы относительно первоначального значения образцов стали 20 до и после различного времени науглероживания от времени испытаний.

В концентрированном растворе серной кислоты протекает следующая окислительно-восстановительная реакция:



Окисление поверхности железа происходит за счет сульфат-аниона, входящего в состав серной кислоты. Коррозия в растворе серной кислоты является химической. При химической коррозии модифицированный слой, вследствие своей однородности и пассивности, играет роль барьера, препятствующего проникновению коррозионной среды к поверхности металла.

Из зависимостей скорости коррозии образцов до и после модифицирования в среде 1н раствора H₂SO₄ установлено понижение скорости коррозии модифицированных образцов по сравнению с образцами без модифицирования ориентировочно в 4 раза. Следует отметить, что скорость коррозии в кислой среде образцов стали 20 с модифицированным слоем, полученным при различном времени науглероживания, практически не различаются на наблюдаемом временном интервале.

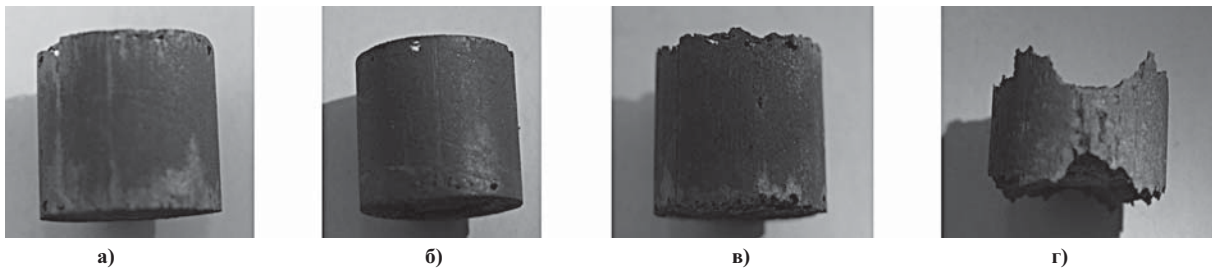


Рисунок 7. Влияние концентрированной серной кислоты на поверхность образцов из стали 20 с модифицированным поверхностным слоем, у которых ХТО: а) 6 часов; б) 8 часов; в) 12 часов; г) без модифицированного поверхностного слоя

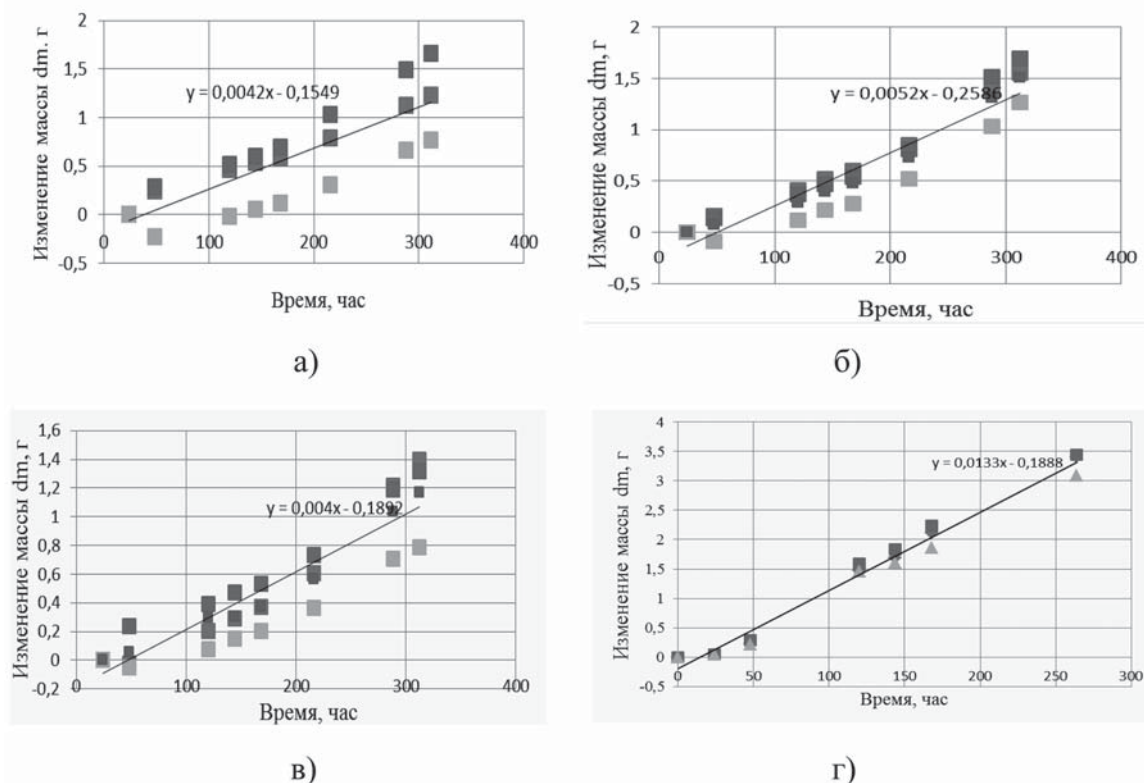
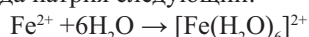


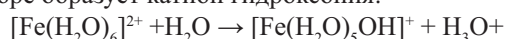
Рисунок 8. Зависимость изменения массы образцов стали 20 от времени выдержки в среде концентрированной серной кислоты: образцы а) 6 часов науглероживания; б) 8 часов науглероживания; в) 12 часов науглероживания; г) без ХТО

На рисунке 9 представлены результаты изменения массы образцов до и после науглероживания в 5% растворе NaCl.

Соли соляной кислоты являются, как и соли других кислот, влияют на кинетику протекания электрохимической реакции, протекающей на поверхности стали и обусловленной наличием в ней примесей других элементов с более высокими значениями окислительно-восстановительного потенциала (марганец, медь, никель). Хлориды, с одной стороны, повышают проводимость рабочей среды, облегчая стадию переноса зарядов при протекании коррозии по электрохимическому механизму. С другой стороны, с повышением концентрации соли в среде падает растворимость в ней газов, в том числе кислорода, основного катодного деполаризатора в нейтральной среде. Соответственно зависимость скорости коррозии от концентрации соли в растворе носит экстремальный характер и для хлорида натрия составляет 3 – 5% [6]. Химизм процесса коррозии в нейтральной среде в присутствии хлорида натрия следующий:



Катион $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ можно рассматривать как кислоту Бренстеда, при диссоциации которого в растворе образует катион гидроксония:



Ион гидроксония является активным катодным деполаризатором. Повышение его концентрации в

среде приводит к резкому увеличению скорости коррозии [6,7].

Установлено, что при коррозии в растворе соли образцов без модифицирования при достижении определенного временного интервала наблюдается перелом на графике, связанный с резким увеличением скорости коррозии и обусловленный, вероятно, повышением дефектности поверхности в ходе коррозионных испытаний (рисунок 9).

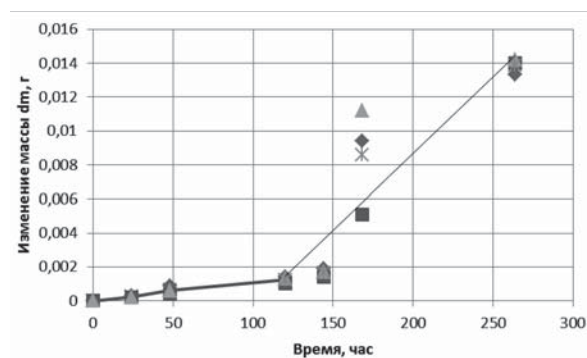


Рисунок 9. Зависимость изменения массы образцов стали 20 без ХТО в 5% растворе NaCl

Коррозионный процесс стали 20 с модифицированным коррозионным процессом стали 20 с модифицированным поверхностным слоем сопровождается колебаниями изменения массы с течением времени в окрестности определенного значения, при этом

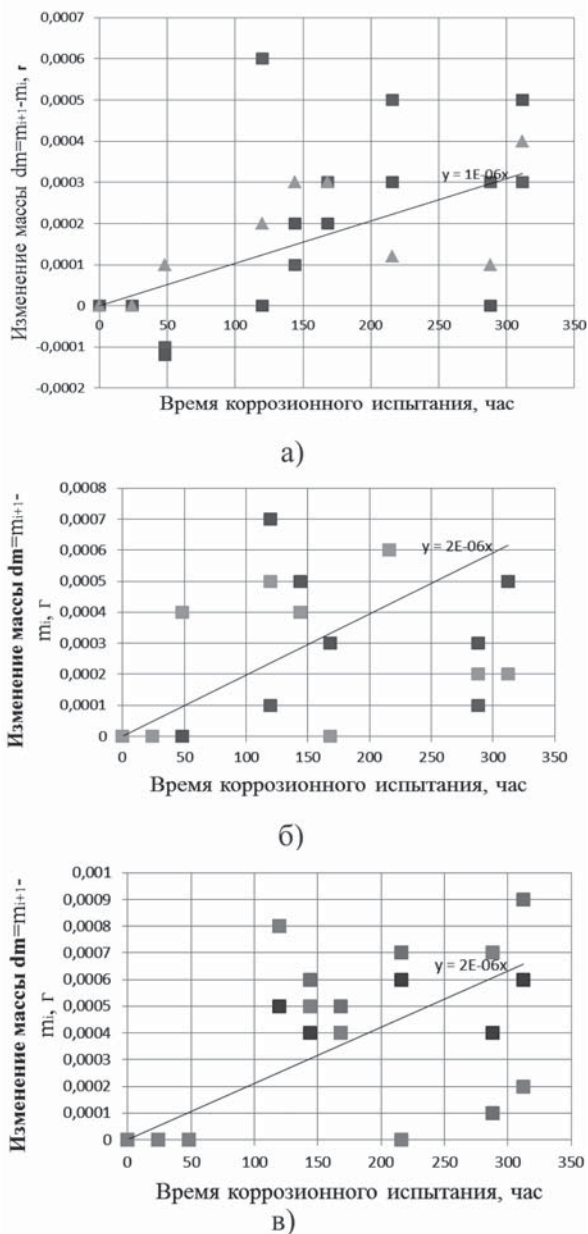


Рисунок 10. Зависимость изменения массы образцов стали 20 после ХТО от времени выдержки в 5% растворе NaCl: образцы а) после 6 часов науглероживания, б) после 8 часов науглероживания; в) после 12 часов науглероживания

масса образца существенно не меняется. Из рисунков 10а), б), в) видно, что в первоначальный момент коррозионных испытаний модифицированных образцов стали 20 наблюдается инкубационный период, обусловленный барьерным эффектом металлофуллеренового слоя, препятствующего проникновению рабочей среды к поверхности стали. Поскольку кислотность среды не меняется в ходе коррозионных испытаний, то химизм процесса коррозии в данном случае отличается от традиционного, наблюдаемого при коррозии образцов стали 20 без модифицирования. Можно предположить, что в случае образцов с модифицированным слоем механизм коррозии является химическим и сопровождается формированием оксида железа (II), оксида железа (III) и гидроксида железа $Fe(OH)_3$. Образование оксида железа (II) защищает поверхность стали от проникновения коррозионной среды. С точки зрения формирования фуллеренов в поверхностном слое стали 20 при науглероживании в среде нефтяного пека смена механизма коррозии в растворе соли с электрохимического на химический объясняется связыванием подвижных электронов атомов железа молекулами фуллерена.

Таким образом, формирование фуллеренов в поверхностном слое стали 20 приводит к смене механизма коррозии в нейтральной среде растворов электролитов, к пассивации поверхности, ее однородности, что приводит к существенному уменьшению скорости коррозии в концентрированных кислотах. Обнаруженные в ходе исследований эффекты вызвали много вопросов и предположений, требующих дальнейших тщательных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Попова С.В. Формирование металлофуллеренового слоя в ходе химико-термической обработки углеродистой стали: дисс. ... канд. техн. наук. Уфа, 2010. 95 с.
2. Закиричная М.М. Образование фуллеренов в углеродистых сталях и чугунах при кристаллизации и термических воздействиях. Уфа: Гилем, 2002. С. 180
3. Шпилевский М.Э., Шпилевский Э.М., Стельмах В.Ф.. Фуллерены и фуллереноподобные структуры – основа перспективных материалов // Инженерно-физический журн. 2001. Т. 74, №6. С. 106-112.
4. Surface geometry of C60 on Ag (111) / H. I. Li, K. Pussi, K. J. Hanna, L.-L. Wang, D. D. Johnson, H.-P. Cheng, H. Shin1, S. Curtarolo, W. Moritz, J. A. Smerdon,

R. McGrath, and R. D. Diehl // Phys. Rev. Lett. 056101 (2009) [4 pages]

5. Transforming C60 molecules into graphene quantum dots/Jiong Lu u.a // Nature Nanotechnology. 2011. V.6. P. 247–252

6. Коррозия и защита нефтезаводского и нефтехимического оборудования: учеб. пособие / Кравцов В.В. и др. М.: Химия, 2010. 344 с.

7. Жуков А.П., Малахов А.И. Основы металловедения и теории коррозии. М.: Высш. школа, 1991. 168 с.

Кузеев И.Р., д.т.н., профессор, зав. кафедрой «Технологические машины и оборудование», ФГБОУ ВПО УГНТУ
Kuzeev I.R., dr.tech.sci., professor, head of chair «Technological machines and equipment», FSBEI USPTU

e-mail: kuzeev2002@mail.ru
Попова С.В., канд.техн. наук, ст. преподаватель кафедры «Технологические машины и оборудование», ФГБОУ ВПО УГНТУ
Popova S.V., cand.tech.sci., senior lecturer of chair «Technological machines and equipment», FSBEI USPTU
e-mail: svetpv2007@yandex.ru

Гималова М.Р., аспирант кафедры «Технологические машины и оборудование», ФГБОУ ВПО УГНТУ
Gimalova M.R., postgraduate student of chair «Technological machines and equipment» FSBEI USPTU
e-mail: milya0102@yandex.ru