

На содержание витамина С оказывает влияние термическая обработка. Меня заинтересовало на сколько же количественно теряется витамина С при термической обработке. Определялось содержание аскорбиновой кислоты в перце до и после термической обработки. Результаты экспериментов показывают, что исходное содержание витамина С в перце составило 80 мг, а после термической обработки оно снизилось до 52,71 мг. Изучалось и влияние условий термической обработки. Были проведены эксперименты с открытой и закрытой крышкой. Данные свидетельствуют, что при закрытой крышке содержание витамина С в перце достигало 52,71 мг, а при открытой – 40 мг в 100 г. После повторной термической обработки через 30 мин содержание витамина С снизилось в два раза.

На количественное содержание витамина С может влиять агрессивность материала, из которого изготовлена посуда. Эксперименты проводились в стеклянной и металлической посуде. Полученные данные показывают, что содержание витамина С в капусте после термической обработки в стеклянной посуде доходило до 15мг, а в металлической - 12 мг в 100 г. Тоже самое можно проследить в картофеле. Здесь наблюдается тенденция к снижению витамина С: если после термической обработки в стеклянной посуде содержание витамина С составило 2,1 мг, то в металлической – 1,8 мг.

Не маловажное значение на количественное содержание витамина С оказывает и pH среды. Эксперименты проводились в слабо кислой и слабо щелочной среде. Результаты проведенного эксперимента свидетельствуют, что при термической обработке при pH=4 содержание витамина С в капусте не изменилось и составило 15 мг, а при pH=10 - уменьшилось до 13 мг. В картофеле при термической обработке при pH = 4 содержание витамина С не изменилось и составило 2,1 мг, а при pH = 10 снизилось до 0,9 мг в 100 г продукта.

УДК 539.4.015+539.12

## **МЕХАНИЗМЫ ОТСЛОЕНИЯ ЗАЩИТНОГО ОКСИДНОГО СЛОЯ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОКИСЛЕНИИ ЖАРСТОЙКИХ СПЛАВОВ**

### **MECHANISMS OF CRACKING AND SPALLATION OF PROTECTIVE OXIDE SCALE AT HIGH TEMPERATURE OXIDATION OF HEAT-RESISTANT ALLOYS**

*САМАРИНА Н. В.  
SAMARINA N. V.*

*СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (КРАСНОЯРСК)  
SIBERIAN FEDERAL UNIVERSITY (KRASNOYARSK)*

*The existing models to describe oxide scale cracking and spallation are analyzed. The microstructures of oxide scales formed on FeCrAl and FeCrAl(Y) alloys after high temperature isothermal oxidation (1100 °C) are characterized and compared in order to determine the mechanism of spallation.*

Основными жаростойкими материалами, которые используются в нагревательных элементах, газовых турбинах и различного рода высокотемпературных установках являются сплавы на основе железа и никеля.

Известно, что высокая жаростойкость обеспечивается защитными свойствами оксидного слоя, который формируется на поверхности при окислении сплавов. Определяющее влияние на прочность адгезии в системе металл-оксид при изотермических и циклических температурных режимах играют напряжения, которые возникают в оксидном слое при его росте и во время охлаждения. Эти напряжения могут приводить к появлению трещин в оксидной пленке, ускорять поступление кислорода к защищаемой поверхности металла, снижать адгезию на границе раздела и, тем самым, способствовать развитию отслоений.

Основной целью данного исследования является изучение механизмов отслоения оксидного слоя, сформировавшегося на поверхности сплавов на основе железа при изотермическом окислении (при 1100°C). К долгосрочным целям исследования относится установление взаимосвязи между прочностью адгезии и кинетикой высокотемпературного циклического окисления, что позволит прогнозировать долговечности элементов конструкций из уже эксплуатирующихся материалов и сплавов нового поколения.

Материалы и методы исследований

Основная часть экспериментальных исследований проводилась в лаборатории CIRIMAT (INPT/ENSIACET, Франция). В качестве исходных материалов для изучения механизмов отслоения в системе металл-оксид использовались сплавы на основе железа: FeCrAl и FeCrAl(Y). Выбор материалов обусловлен формированием однофазного слоя оксида алюминия ( $Al_2O_3$ ) на поверхности сплавов при окислении, а также возможностью развития отслоений в результате возникновения термических напряжений. Химический состав сплавов представлен в табл. 1.

Таблица 1 – Химический состав сплавов (% масс.)

Сплав	Fe	Cr	Al	Y
FeCrAl	74,3	20,5	5,2	-
FeCrAlY	74,15	20,5	5,2	0,15

Образцы сплавов имели форму параллелепипеда с размерами 15x10x2мм. Перед окислением все поверхности образцов шлифовались на бумаге из карбида кремния, очищались в ультразвуковой ванне в ацетоне и спирте высокой чистоты, высушивались. Взвешивание образцов до и после окисления производилось на весах Sartorius ME точностью 0.1 мг.

Эксперименты по изотермическому окислению проводились в течение 10 ч при температурах 1100°C и 1000°C в лабораторной печи Carbolite CWF 1300 на воздухе. Скорость нагрева и охлаждения составляла 10 °C/мин.

Исследование морфологии поверхности и микроструктуры оксидного слоя проводилось соответственно с использованием оптического микроскопа Olympus PMS 3, сканирующих электронных микроскопов LEO 435VP с приставкой PGT (imix-PC) для энерго-дисперсионного анализа (ЭДА) и JSM 6490LV. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился на приборе SEIFERT XRD 3000 TT и D8 ADVANCE при использовании  $Cu_{K\alpha}$  излучения в геометрии параллельного пучка при фиксированном угле падения луча  $\psi = 4^\circ$ .

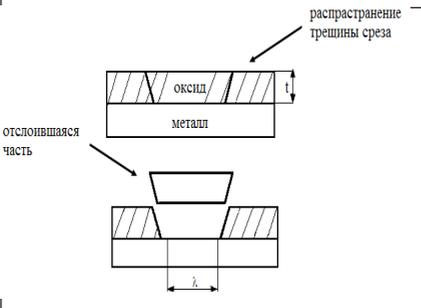
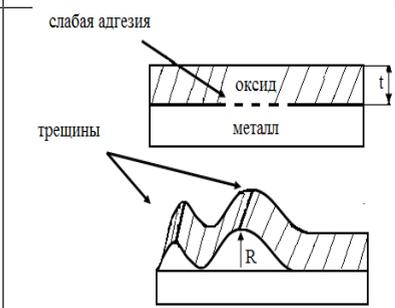
## Анализ основных механизмов отслоения

Напряжения роста, возникающие на высокотемпературной стадии окисления сплавов системы Fe-Cr-Al, имеют порядок от нескольких десятков до 100 МПа и практически нивелируются в результате релаксации напряжений при повторном нагреве и ползучести, тогда как термические напряжения сжатия, возникающие из-за разницы коэффициентов термического расширения металла и оксида, составляют 3-6 ГПа [4, 5].

Согласно [2, 5], в результате действия внутренних напряжений разрушение пленки может происходить по двум основным механизмам: скалывание и вздутие. Наиболее часто встречающийся механизм отслоения для случая, когда упругая тонкая пленка находится в сжатом состоянии на поверхности металлической подложки при низкой прочности адгезии границы раздела – это вздутие пленки. Второй механизм – скалывание, характеризуется возникновением и развитием сдвиговых трещин в оксидном слое под действием сжимающих напряжений при достаточно высокой прочности адгезии.

Краткая характеристика моделей отслоений приведена в табл.2.

Таблица 2 – Модели отслоений

Скалывание	Вздутие
	
<p>Критические напряжения в оксиде:</p> $\sigma_s = \sqrt{\frac{4E_o \gamma_F}{(1-\nu_o)\lambda}}$ <p>Критическая разница температур:</p> $\Delta T_c = \sqrt{\frac{\gamma_F}{E_o (\Delta\alpha)^2 (1-\nu_o)}}$	<p>Критические напряжения в оксиде:</p> $\sigma_b = \frac{1,2 E_o}{(1-\nu_o^2)} \left(\frac{t}{R}\right)^2$ <p>Критическая разница температур:</p> $\Delta T_c = \frac{1,2}{\Delta\alpha(1-\nu_o^2)} \left(\frac{t}{R}\right)^2$

В таблице 2 использованы следующие обозначения:  $E_o, \nu_o$  - модуль упругости и коэффициент Пуассона оксидного слоя;  $\gamma_F$  - энергия разрушения;  $\lambda$  - расстояние между трещинами сдвига,  $t$  - толщина оксидного слоя;  $\Delta\alpha = \alpha_s - \alpha_o$ , разность коэффициентов термического расширения металла и оксида;  $R$  - радиус вздутия.

Были проанализированы основные недостатки рассматриваемых моделей

отслоения, в числе которых идеально упругое поведение системы, пренебрежение толщиной и физико-механическими свойствами подложки, а так же скоростью охлаждения.

#### Результаты экспериментальных исследований

При изучении морфологии поверхности после окисления установлено, что для образца FeCrAl отслоение оксидной пленки произошло на большей части образца (рис. 1, а). Поэтому дальнейшее изучение проводилось на участках пленки, сохранивших сцепление с подложкой. При этом не обнаружено характерных особенностей, присущих механизму разрушения – вздутие. Возможно, разрушение происходит по второму типу. По данным точечного ЭДА на поверхности пленки сплава FeCrAl было установлено наличие: оксидов алюминия, железа, хрома. Характерной чертой, сформировавшегося слоя, является наличие игольчатых или нитевидных образований, который были найдены на его внешней стороне (рис.2, а).

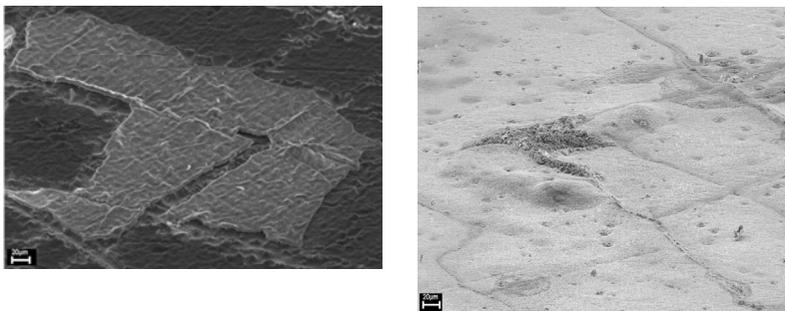


Рисунок 1 – Микрофотографии поверхностей образцов после изотермического окисления 10 ч при температуре 1100°C: а) FeCrAl; б) FeCrAlY

FeCrAlY после окисления, представленная на рис. 1, б, свидетельствует о целостности оксидного слоя. Оксидный слой на сплаве с добавками иттрия имеет хорошую адгезию с подложкой после охлаждения. По многочисленным данным редкоземельный металл значительно повышает прочность адгезии границы раздела металл-оксид [4]. На поверхности образца выделяется сетка включений, расположенная по границам зерен и состоящая из оксидов на основе железа. Данный факт может быть связан с сегрегацией по границам зерен углерода на поверхности раздела металл-оксид при охлаждении [1, 3]. Кроме того, были обнаружены дефекты, которые могут быть обусловлены отслоением пленки по механизму вздутия. По данным рентгенофазового анализа, оксидный слой сплава FeCrAlY представлен преимущественно  $\alpha$ -фазой  $Al_2O_3$ . Однако на внешней стороне пленки наблюдаются участки, характерные также для образцов FeCrAl (рис. 2, б).

Таким образом, в результате проведенных исследований выполнен теоретический анализ механизмов и соответствующих моделей отслоения в системе металл-оксид: скалывания и вздутия. Проведены эксперименты по изотермическому окислению сплавов FeCrAl и FeCrAlY при 1100°C, исследована микроструктура формирующихся оксидных пленок и фазовый состав, установлены

закономерности развития отслоений.

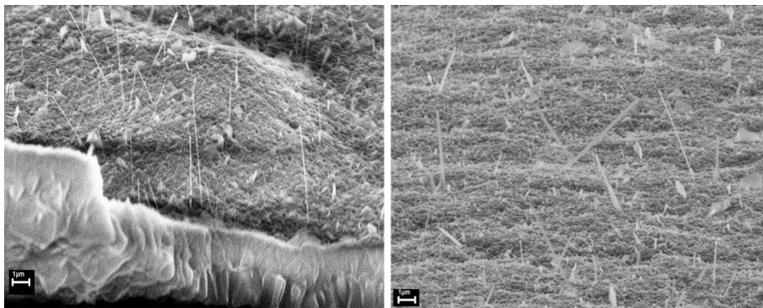


Рисунок 2 – Поверхность оксидного слоя: а) FeCrAl сплав; б) FeCrAlY сплав

Работа выполнена в рамках совместных исследований с лабораторией CIRIMAT (INPT/ENSIACET, Франция). Автор благодарит научного руководителя Е.Н. Федорову (СФУ), Д. Монсо и Д. Окаба за предоставленные образцы, возможности проведения экспериментов, обсуждения и помощь в написании статьи.

#### Литература:

1. Жуков, Л. Л. Сплавы для нагревателей [текст] / Л. Л. Жуков, И. М. Племянникова. – М.: Metallurgy, 1985. – 144 с.
2. Evans, H. E. Stress effects in high temperature oxidation of metal /H.E. Evans // International Materials Reviews. – 1995.- Vol. 40.-№1, pp. 1-40.
3. Kochubey V. Evidence for Cr-carbide formation at the scale/metal interface during oxidation of FeCrAl alloys/ V. Kochubey, D. Naumenko, E. Wessel et al. // Materials Letters. – 2006. – 60, pp. 1654–1658.
4. Sarioglu, S. The effect of Reactive Element Additions, Sulfur Removal, and Specimen Thickness on the Oxidation Behavior of Alumina-Forming Ni-and Fe-Base Alloys / S. Sarioglu, J.R. Blachere and al. // Materials Science Forum Vols. 251-254 (1997) pp. 405 - 412.
5. Schutze, M. Protective Oxide Scales and Their Breakdown [text]: M. Schutze. - The Institute of Corrosion and Wiley Series on Corrosion and Protection, 2006. – 165.