

TERMODYNAMIKA A DIFÚZNÍ DĚJE V SOUSTAVĚ Fe-Ni-Cr

Ing. Bořivoj M i l l i o n , DrSc., RNDr. Jan  
V ř e š ť á l  
ÚFM ČSAV Brno

1. Úvod

Dlouhodobá exploatace materiálů v prostředí kapalného sodíku při teplotách 500 až 600°C může mít za následek korozní napadení a tedy i odčerpávání prvků z rozhraní kapalně fáze, v jiných případech může naopak prvek přecházet z kapalně do pevné fáze. Jestliže bude složek přibývat nebo ubývat v pevné fázi různou rychlostí, může vzhledem ke zmiňnému teplotnímu intervalu docházet k difúznímu přerozdělování prvků v pevné fázi a tedy i k ovlivnění dlouhodobých mechanických vlastností použitých materiálů.

Uvažujme případ, kdy je proudící kapalný sodík v kontaktu s austenitickou ocelí typu Fe-C-Cr-Ni. Prvky uhlík, chrom a nikl budou na rozhraní kapalná/pevná fáze přibývat, resp. ubývat rychlostmi  $w_C \neq w_{Cr} \neq w_{Ni}$ . Toky jednotlivých složek  $J_i$  lze vyjádřit rovnicemi

$$(1) \quad J_i = -L_{iFe} \frac{d\mu_{Fe}}{dx} - L_{iC} \frac{d\mu_C}{dx} - L_{iCr} \frac{d\mu_{Cr}}{dx} - L_{iNi} \frac{d\mu_{Ni}}{dx} - L_{iV} \frac{d\mu_V}{dx}$$

kde  $L_{ik}$  jsou fenomenologické koeficienty,  $\mu_i$  představuje chemický potenciál  $i$ -té složky a kde je rovněž respektován vliv vakancí ( $L_{iV}$ ,  $\mu_V$ ). Soustavu rovnic (1) nelze pro praktický výpočet přerozdělení složek použít bez jistých zjednodušení, neboť dosavadními experimentálními metodami měření koeficientů difúze nelze fenomenologické koeficienty  $L_{ik}$  určit. Nejčastěji používaná zjednodušení spočívají v zanedbání koeficientů  $L_{ik}$  pro případ, kdy  $i \neq k$  a v zanedbání vlivu vakancí. Soustava rovnic (1) pak přejde na tvar

$$(2) \quad J_i = -L_{ii} \frac{d\mu_i}{dx}$$

Chemický potenciál vyjádříme pomocí termodynamické aktivity  $a_i = \gamma_i N_i$  ve tvaru  $\mu_i = \mu_{oi} + kT \ln a_i$  a uvážíme relaci mezi fenomenologickými koeficienty a koeficienty autodifúze  $D_i^* = kTL_{ii}/N_i$  /1/. Pak platí

$$(3) \quad J_i = - \frac{D_i^*}{\gamma_i} \frac{da_i}{dx}$$

přičemž  $\gamma_i$  je aktivní koeficient a  $N_i$  molární zlomek  $i$ -té složky. Při konstantní teplotě je termodynamická aktivita funkcí koncentrace jednotlivých složek systému  $a_i = f(N_C, N_{Cr}, N_{Ni})$  a tedy je možné soustavu rovnic (3) přepsat ve tvaru

$$(4) \quad \begin{aligned} J_C &= -D_C^* \left( g_{CC} \frac{dN_C}{dx} + \frac{N_C}{N_{Cr}} g_{CCr} \frac{dN_{Cr}}{dx} + \frac{N_C}{N_{Ni}} g_{C Ni} \frac{dN_{Ni}}{dx} \right) \\ J_{Cr} &= -D_{Cr}^* \left( \frac{N_{Cr}}{N_C} g_{CrC} \frac{dN_C}{dx} + g_{CrCr} \frac{dN_{Cr}}{dx} + \frac{N_{Cr}}{N_{Ni}} g_{Cr Ni} \frac{dN_{Ni}}{dx} \right) \\ J_{Ni} &= -D_{Ni}^* \left( \frac{N_{Ni}}{N_C} g_{NiC} \frac{dN_C}{dx} + \frac{N_{Ni}}{N_{Cr}} g_{NiCr} \frac{dN_{Cr}}{dx} + g_{Ni Ni} \frac{dN_{Ni}}{dx} \right), \end{aligned}$$

kde termodynamický faktor difúze  $g_{ij} = \delta_{ij} + \partial \ln \gamma_i / \partial \ln N_j$  ( $\delta_{ii}=1$ ,  $\delta_{ij}=0$ ). Podle 2. Fickova zákona platí  $\partial N_i / \partial t = -\partial J_i / \partial x$  a po dosazení ze (4) dostaneme soustavu parciálních diferenciálních rovnic

$$(5) \quad \frac{\partial N_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ D_i^* \sum_l \frac{N_l}{N_i} g_{il} \frac{\partial N_l}{\partial x} \right], \quad (l = C, Cr, Ni)$$

kterou lze numericky řešit, pokud známe koncentrační závislost koeficientů autodifúze a termodynamických aktivit složek. Okrajové podmínky na rozhraní kapalný sodík/austenitická ocel (např. vnitřní povrch trubky  $r_A$ ) lze vyjádřit (viz např. /2/) ze vztahů

$$(6) \quad (J_i)_{r_A} = w_i N_i,$$

na druhé straně konstrukčního prvku (např. vnější povrch trubky  $r_B$ ) např. podmínkou izolace

$$(7) \quad \left( \frac{\partial N_i}{\partial r} \right)_{r_B} = 0.$$

Stanovení koeficientu autodifúze uhlíku v austenitu byla věnována již řada prací (viz např. /3/), podobně je tomu i v případě interakčních koeficientů  $\varepsilon_C^i$  /4/, které s termodynamickými faktory difúze úzce souvisí ( $g_{Ci} = \varepsilon_i^{CN_i}$ ). V ÚFM ČSAV byly studovány termodynamické a difúzní charakteristiky soustavy Fe-Ni-Cr a jsou v tomto příspěvku stručně uvedeny.

## 2. Stanovení termodynamických faktorů difúze v systému Fe-Ni-Cr

Z termodynamického hlediska nebyla doposud systému Fe-Ni-Cr věnována patřičná pozornost. Byly proměřeny některé izotermní řezy rovnovážným diagramem /5/ a termodynamické aktivity složek v kapalně fázi /6,7/ při 1873 K. Tvorná tepla a aktivity chromu byly v tomto systému studovány v pracích /8,9/.

Naše měření termodynamických aktivit složek binárních systémů Fe-Ni, Fe-Cr a Ni-Cr vytvořilo spolehlivou bázi pro měření v ternárním systému Fe-Ni-Cr /10-13/. V oblasti tuhého roztoku Fe-Ni-Cr s f.c.c. strukturou byly efúzní metodou jednak proměřovány slitiny s konstantním obsahem chromu 10, 20 a 30 %, připravené pro měření koeficientů autodifúze, jednak též slitiny s konstantním obsahem železa 12 a 28 %.

Vzhledem k velikosti rozptylu hodnot naměřených poměrů tenzí par nebyla stanovována teplotní závislost aktivit složek. Veličiny  $\ln \gamma_{Fe}$ ,  $\ln \gamma_{Cr}$  a  $\ln \gamma_{Ni}$  byly pro řezy s konstantním obsahem železa 12 a 28 % vypočteny z měření poměru tenzí par v práci /10/, pro řez s konstantním obsahem 20 % Cr v práci /11/. Výsledky měření pro řezy s konstantním obsahem chromu 10 a 30 % byly zpracovány optimalizačním postupem /12/ tak, aby respektovaly naměřené hodnoty aktivit v binárních systémech a hodnoty aktivit naměřené v ostatních řezech /10,11/. Nalezené hodnoty aktivitních koeficientů byly v závislosti na molovém zlomku niklu v jednotlivých řezech vyjádřeny polynomem ( $i = Fe, Cr, Ni$ )

$$(8) \quad \ln \gamma_i = A_i + B_i N_{Ni} + C_i N_{Ni}^2 .$$

Rovnice (8) umožnila vypočítat termodynamické faktory difúze  $g_{CrCr}$ ,  $g_{NiNi}$ ,  $g_{CrNi}$  a  $g_{NiCr}$ , které jsou uvedeny na obr.1.

### 3. Autodifúze v systému Fe-Ni-Cr

Experimentální slitiny byly nataveny tak, aby umožňovaly sledovat koncentrační závislost koeficientů autodifúze ve třech izokoncentračních řezech systému Fe-Ni-Cr obsahujících 10, 20 a 30 % Cr, resp. i na jiných řezech s konstantním obsahem Ni nebo Fe. U všech tří řezů jsou společné dva základní znaky, a to růst koeficientů autodifúze s rostoucím obsahem železa v intervalu 0 až 15 % Fe a jejich poklesem při obsazích železa větších než 35 %. V oblasti 15 až 35 % Fe zjišťujeme analogický průběh koncentrační závislosti pro řezy s obsahem 10 a 30 % chromu, tj. plynulý růst koeficientů autodifúze do maxima v okolí 20 % Fe a dále pak jejich plynulý pokles. Slitiny Fe-Ni-Cr s konstantním obsahem 20 % Cr vykazují naproti tomu lokální minimum v okolí koncentrace 25 % Fe.

Celkový obraz o průběhu koncentrační závislosti koeficientů autodifúze Fe-59 ve slitinách Fe-Ni-Cr s f.c.c. strukturou je uveden na obr. 2. Je na něm patrná existence lokálního minima v oblasti koncentrace Fe-55Ni-20Cr. Možné kvalitativní vysvětlení tohoto minima lze hledat ve vlivu uspořádaných struktur typu  $A_3B$  resp.  $A_2B$ , které sice nebyly při těchto teplotách prokázány, ale blízký pořádek může i při vyšších teplotách v těchto materiálech existovat a difúzní procesy rozhodujícím způsobem ovlivňovat.

Ukazuje se, že koncentrační závislost koeficientů autodifúze složek ve slitinách ternárního systému Fe-Ni-Cr s f.c.c. strukturou nelze vyjádřit jednoduchým matematickým vztahem. Problém nalezení difúzních charakteristik složek by tedy spočíval v odečtení hledaných hodnot z grafů koncentračních závislostí, a to pro každou složku zvlášť. V našich předcházejících pracích /14-16/ se však ukázalo, že u feritických i austenitických ocelí různého chemického složení zůstávají při konstantní teplotě poměry koeficientů difúze různých legujících prvků stálé. Závěr byl takový, že

velikost koeficientu difúze v ocelích je dána především strukturou matrice (f.c.c. nebo b.c.c. mřížka) a vlastnostmi sledovaného difundujícího prvku. K podobnému závěru dospěli též Rothman et al. /17/ pro čtyři různé slitiny Fe-Ni-Cr. Proto byl učiněn pokus zjistit, zdali relace tohoto typu platí v celém studovaném oboru teplot a koncentrací i pro měření provedená v této práci a v pracích /18, 19/. Ukázalo se, že ve studovaném teplotním a koncentračním intervalu platí mezi koeficienty autodifúze složek relace

$$(9) \quad D_{\text{Ni}} : D_{\text{Fe}} : D_{\text{Cr}} = 1 : 1,2 : 2 .$$

V ternárních slitinách Fe-Ni-Cr s f.c.c. strukturou tedy difunduje nejpomaleji nikl, koeficienty autodifúze železa jsou 1,2x větší a koeficienty autodifúze chromu 2x větší. Relace mezi chromem a železem je v dobrém souladu s výsledky práce /17/. Pro nikl dostali autoři /17/ hodnoty poněkud nižší ve srovnání s námi /20/.

#### 4. Závěr

Provedená měření koeficientů autodifúze složek ve slitinách Fe-Ni-Cr s f.c.c. strukturou, doplněná o naše dřívější poznatky o autodifúzi v binárech Fe-Ni /18/, Fe-Cr a Ni-Cr /19/ a o kritický rozbor výsledků jiných autorů, přinášejí nové poznatky o autodifúzi složek v tomto ternárním systému. Byla zmapována plocha vyjadřující koncentrační závislost koeficientů autodifúze. Jedná se o plochu vyššího řádu a nelze ji vyjádřit jednoduchým matematickým vztahem. Z fyzikálního hlediska je zajímavá existence lokálního minima v okolí složení Fe-55Ni-20Cr.

Důležitým se jeví poznatek o zachování konstantního poměru koeficientů autodifúze složek v celém studovaném teplotním a koncentračním intervalu. Značně usnadňuje odhady koeficientů autodifúze potřebné při interpretaci vysoko-temperaturních procesů kontrolovaných difúzí.

V jedné laboratoři s difúzními měřeními současně prováděné stanovení termodynamických aktivit v binárních systémech Fe-Ni, Fe-Cr a Ni-Cr a v ternární soustavě Fe-Ni-Cr

/10-12/ umožnilo vypočítat konzistentní údaje o termodynamických faktorech difúze. Ve spojení s údaji o difúzních a interakčních koeficientech uhlíku je tak k dispozici soubor experimentálních poznatků, který umožňuje pomocí soustavy rovnic (4) posoudit přerozdělování prvků v austenitických ocelích v kontaktu s kapalným sodíkem a tím i odhadovat možné dlouhodobé změny mechanických vlastností těchto konstrukčních materiálů.

### Literatura

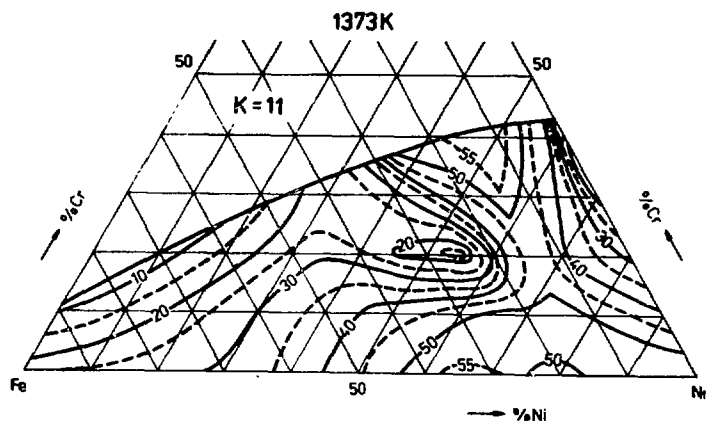
- /1/ Y.Adda, J.Philibert: La diffusion dans les solides, INSTN Saclay, 1966.
- /2/ K.Stránský: Termodynamika kvazistacionární difúze uhlíku v ocelích a její aplikace, Academia Praha, 1977.
- /3/ J.Kučera, K.Cíha, K.Stránský, A.Rek: VZ 490/595, ÚFM ČSAV Brno, 1981.
- /4/ P.Fremunt: Příklady z fyzikální chemie, SNTL Praha, 1976.
- /5/ J.Kaufman, J.Nesor: Metall.Trans. 5(1974)1617.
- /6/ G.R.Belton, J.Fruehan: Metall.Trans. 1(1970)781.
- /7/ S.W.Gilby, G.R.St.Pierre: Trans.AIME 245(1969)1749.
- /8/ O.Kubaschewski, L.E.Stuart: J.Chem.Eng.Data 12(1967) 418.
- /9/ W.Slough, P.J.Spencer, O.Kubaschewski: J.Chem.Thermodyn. 2(1970)117.
- /10/ J.Vřešťál, A.Pokorná, A.Rek: Kovové Mater. 14(1976)481.
- /11/ Z.Skryjová, J.Vřešťál, A.Rek: Kovové Mater. 18(1980) 145.
- /12/ J.Vřešťál, A.Rek: Kovové Mater. 21(1983)97.
- /13/ J.Toušek: Kovové Mater. 21(1983)252.
- /14/ B.Million, K.Cíha, K.Stránský: Kovové Mater. 13(1975) 545.
- /15/ B.Million, K.Cíha, J.Krumpos, K.Stránský: Kovové Mater. 14(1976)536.
- /16/ K.Cíha, V.Foldyna, J.Krumpos, B.Million, K.Stránský: Kovové Mater. 19(1981)517, 529, 540.
- /17/ S.J.Rothman, L.J.Nowicki, G.E.Murch: J.Phys.F 10

(1980)383.

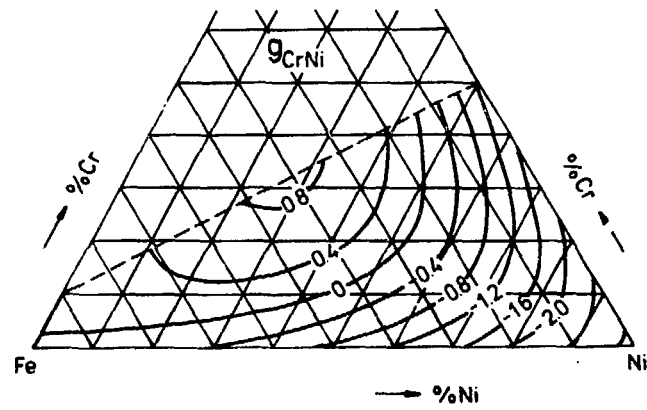
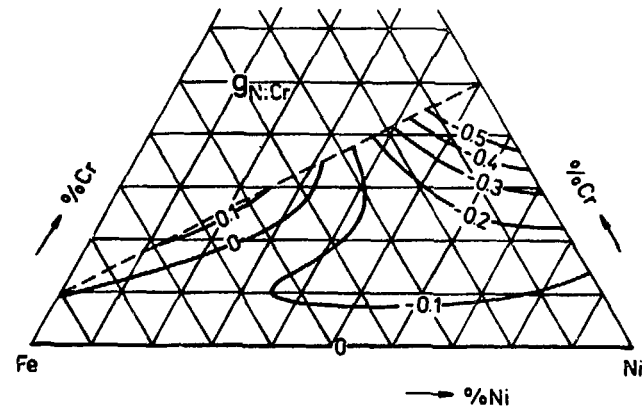
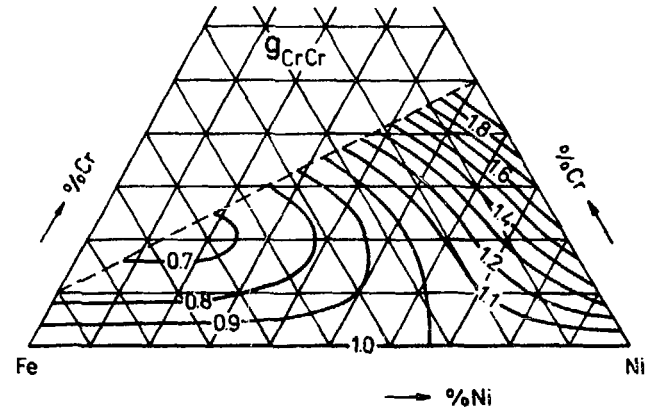
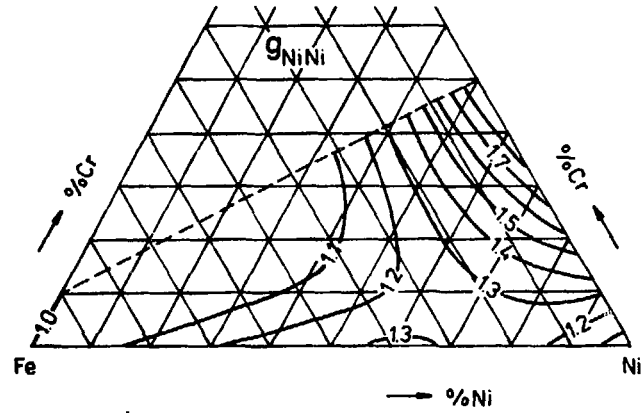
/18/ B.Million, J.Růžičková, J.Velíšek, J.Vřešťál: Mater. Sci.Eng. 50(1981)43.

/19/ J.Růžičková, B.Million: Mater.Sci.Eng. 50(1981)59.

/20/ B.Million, J.Růžičková, J.Vřešťál: Mater.Sci.Eng. (zasláno k publikaci).



Obr. 2. Izodifuzivity  $i = 100(\log D_{Fe} + K)$  pro autodifúzi železa ve slitinách Fe-Ni-Cr s f.c.c. strukturou



Obr. 1. Termodynamické faktory difúze v systému Fe-Ni-Cr při teplotě 1500 K