

PŘÍSPĚVEK K TERMODYNAMICE DEGRADACE VLASTNOSTÍ MATERIÁLŮ V PGRR PŘI PŮSOBNÍ TEKUTÉHO SODÍKU

Ing. Venanc W a l d e r, CSc

VÚHŽ Dobrá

1. Úvod

Typickým příkladem uplatnění vlivu prostředí na dlouhodobé vlastnosti ocelových částí zařízení jsou energetická či jiná technologická zařízení používající jako jedno z cirkulujících médií tekuté alkalické kovy. I když příkladů aplikace tekutých kovů existuje více, zcela nespornou prioritu mají energetická zařízení jaderných zařízení s reaktory s rychlými neutrony a fuzními reaktory. Sodíku, lithia nebo různých slitin alkalických kovů se zde užívá z důvodů možnosti přenosu mimořádně vysokého množství tepelné energie z malého objemu reaktoru a možnosti použití téměř beztlakového systému.

Z našeho materiálového hlediska je nyní významné vědět, do jaké míry toto médium ovlivňuje svou interakcí s ocelí strukturní stav této oceli a tedy i mechanické vlastnosti. Především musíme konstatovat, že sodík (zatím nejpoužívanější alkalický kov pro tyto účely) narušuje povrch ocelových materiálů a ve vyjimečných případech vytváří povrchové vrstvy. Současně s tím je třeba uvést, že tyto povrchové efekty nepředstavují ve srovnání se strukturními změnami v oceli vyvolanými selektivním přenosem určitých prvků významný degradační účinek.

Obecně není novum tvrzení, že sodík může rozpouštět na povrchu oceli všechny prvky, Hnací silou přechodu jednotlivých prvků mezi ocelí a sodíkem je rozdíl chemických potenciálů daného prvku. První rozlišení mezi prvky v jejich chování nastává tím, že dosahují stavu nasycení v sodíku, a tudíž aktivity jedna zcela různě a mimo to zásadně různě, než je

tomu na straně oceli.

Když v zájmu zúžení rozsahu tématu tohoto příspěvku pomíneme děje v sodíku, pak na straně oceli je třeba principiálně rozlišit případy, kdy vyrovnávání chemických potenciálů určitého prvku se děje pouhým "odleptáváním" po vrchu (u oceli se to týká pouze železa) nebo, že vyrovnávání je spojeno s difusí daného prvku v oceli ve směru ke nebo od stykové plochy. Poněkud podrobněji je toto rozvedeno v první části publikace /1/. Zde předložený příspěvek v mnoha směrech navazuje na tuto publikaci a jeho cílem je presentovat představu o možném kvantitativním přístupu k hodnocení změn v nízkolegované oceli stabilisované niobem, k nimž může dojít pod vlivem uvedeného vnějšího prostředí.

2. Difusní děje a jejich řešení.

Difusní tok J_i prvku i je obecně dán /2/ rovnicí :

$$J_i = - \sum_k L_{ik} \frac{\partial \mu_k}{\partial x} \quad (1)$$

kde L_{ik} fenomenologické koeficienty
 μ_k chem. potenciály jednot. prvků

Po nezbytném zjednodušení rovnice (1) vpuštěním členů pro $i \neq k$, dosazením známého vztahu pro chem. potenciál, derivací a zavedením koeficientu autodifuze obdržíme:

$$J_k = - \sum_k \frac{L_{kk} \cdot kT}{a_k} \cdot \frac{\partial a_k}{\partial x} - \sum_k \frac{D_k^*}{f_k} \cdot \frac{\partial a_k}{\partial x} \quad (2)$$

Současně ve smyslu 2.Fickova zákona platí :

$$\frac{\partial N_k}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} (-J_k) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{D_k^*}{f_k} \cdot \frac{\partial a_k}{\partial x} \right) \quad (3)$$

Při konstantní teplotě je termodynamická aktivita libovolného prvku i funkcí koncentrace jednotlivých složek systému a musí tedy být derivována jako složená funkce :

$$\frac{\partial a_i}{\partial t} - \sum_k \frac{\partial a_i}{\partial N_k} \cdot \frac{\partial N_k}{\partial t} = \sum_k \frac{\partial a_i}{\partial N_k} \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{D_k^*}{f_k} \cdot \frac{\partial a_k}{\partial x} \right) \quad (4)$$

Význam symbolů je obvyklý, shodně s literaturou /2/, /3/, /4/. Pro rovnici (4) existuje analytické řešení, zejména pokud jsou aplikovány relativně jednoduché okrajové podmínky /3/. V našem případě by to bylo: na odvrácené straně od sodíku je nulový tok a na straně k sodíku, buď předem daný tok, nebo častěji podmínka rovnosti aktivity v sodíku a oceli. Avšak v praktických případech jsou však zde další velmi komplikující podmínky vyvolané nestacionárností v čase i v popisovaném prostoru, takže analytické řešení už z těchto důvodů je neschůdné.

Toto v souhrnu vedlo k aplikaci numerické metody sítí, zvané též analogicky se zahr. literaturou jako metoda konečných diferencí. Podrobnější výklad na příkladu difuze u uhlíkové nelegované oceli je uveden v /1/.

Pro případ uhlíkové oceli se rovnice (4) význačně zjednoduší na tvar :

$$\frac{\partial a_c}{\partial t} = D_c^a \frac{\partial^2 a_c}{\partial x^2} \quad (5)$$

Vlastní numerické řešení při uvedené metodě je realizováno v dvoudimenzionální mřížce (i, j) , jež znázorňuje souřadnice (x, t) . Princip spočívá v tom, že hledaná funkční hodnota (v našem případě a_c) v bodě $(i, j + 1)$ se vypočítá z hodnot v bodech $(i-1, j)$, (i, j) , $(i+1, j)$.

Jak již bylo řečeno, základní přednost spočívá v tom, že v každém místě (charakterizovaném souřadnicí i) a v každém časovém okamžiku (souřadnice j) lze libovolně změnit podmínky difuze a termodynamické rovnováhy.

V daném případě nízkolegované niobem stabilisované oceli je řešení ve srovnání s citovaným případem uhlíkové oceli podstatně náročnější, neboť je nutno důsledně respektovat snížení aktivity uhlíku termodynamickou rovnováhou s vazbou na silně karbidotvorný niob.

3. Aplikace krazistacionární difuze

Jelikož substituční karbidotvorný niob má koeficient difuze asi o sedm řádů menší než uhlík, je zde s velkou převahou opodstatněno použití modelu krazistacionární difuze /4/. V souladu s tím nabízí se řešit rozpouštění karbidů a difuzi obou prvků tak, že v první fázi je pro daný bod (i, j) řešena difuze niobu, a to podle rovnice :

$$\frac{\partial a_{Nb}}{\partial t} = D_{Nb}^2 \frac{\partial^2 a_{Nb}}{\partial x^2} \quad (6)$$

v druhé fázi je při známé hodnotě rovnovážné konstanty k o lokální aktivitě niobu pomoci rovnice :

$$k = \frac{1}{a_{Nb} \cdot a_c} \quad (7)$$

stanovena lokální hodnota a_c a v třetí fázi je pak proveden výpočet difuze aktivity uhlíku podle rovnice (5). Jak je z uvedeného patrné, výpočet je prováděn jednotně v aktivitách, což umožňuje nejen snadnou konfrontaci s aktivitou daného prvku v sodíku, ale taktéž umožňuje prostřednictvím variability rovnovážné konstanty k respektovat vliv strukturních změn a podobně, jak vyplývá z dalšího.

Aktivitu uhlíku lze s výhodou určovat v cementitové nebo s ohledem na sodík ještě lépe v grafitové stupnici. Rovněž pro určení aktivity niobu je aplikován lineární Henryho zákon s tím, že za základ je vzata mezní rozpustnost niobu v železe, což představuje analogii s definicí aktivity uhlíku v cementitové stupnici. Teplotní závislost rozpustnosti niobu byla podle údajů /5/ stanovena jako :

$$\log S_{Nb} (\% \text{ hm.}) = \frac{-1912}{T} + 1,32 \quad (8)$$

Charakteristickým rysem navrhované metody je, že vazba mezi lokální aktivitou (obsahem) niobu a aktivitou uhlíku není realizována prostřednictvím interakčních koeficientů, jak to bylo s úspěchem v mnoha publikacích prováděno Stránským (např. /4/), ale právě přes rovnovážnou konstantu.

Tento postup byl zvolen ve snaze důsledněji respektovat termodynamickou rovnováhu mezi maticí a karbidy, jejichž množství a velikost jsou pro mech. vlastnosti často zcela domi-

nantní. Navíc teplotní závislosti rovnovážných konstant jsou dosti dostupné a s jasnou interpretací, zatím co interpretace interakčních koeficientů je mnohdy problematická. Postup výpočtu je patrný z obr.1.

4. Předpoklady a možnosti navržené metody

- 4.1. Ve výpočtu se předpokládá, že rozpouštění NbC je řízeno difusí Nb, což s ohledem na velmi nízkou jeho difusní rychlost lze pokládat za opodstatněné.
- 4.2. Ve výpočtu se předpokládá, že difuze niobu i uhlíku je vyvolána vyrovnáním aktivit těchto prvků v každém okamžiku mezi ocelí a sodíkem.
- 4.3. Ve výpočtu je položen předpoklad, že difuze niobu není ovlivněna žádnými jinými prvky nebo strukturou, všechny rozhodující vlivy vyplývající z teplotních gradientů a termodynamické rovnováhy s karbidy se uplatňují při stanovení lokální okamžité aktivity. Tyto předpoklady umožňují použití zjednodušené rovnice (6).
- 4.4. Jak bylo uvedeno výše, lokální aktivita uhlíku je v každém okamžiku určena přes rovnovážnou konstantu z aktivity niobu s uplatněním typu karbidu. Pro teplotní závislost součinu rozpustnosti karbidu v alfa železe byl použit vztah (podle /6/):

$$\log P = \frac{-10960}{T} + 5,43 \quad (9)$$

- 4.5. Prostřednictvím vlivu napětí na volnou enthalpii (zprostředkovaně na rovnovážnou konstantu k) lze respektovat vnější zatížení při výpočtech rovnováhy a difuze:

Platí obecně :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T_{konst}} = V_m \quad (10)$$

kde G je volná enthalpie, p je aplikované napětí, V_m je molární objem

Za předpokladu $\Delta G = - RT \ln k$ dostaneme :

$$\ln \frac{k_1}{k} = \frac{V_m}{RT} (p - p_1) \quad (11)$$

Vyšší aplikované napětí p vzhledem k původnímu p_1 vede na nižší rovnovážnou konstantu k (původní k_1), což znamená větší součin rozpustnosti.

4.6. Obdobně prostřednictvím vlivu velikosti karbidu na rovnovážnou konstantu lze respektovat nejen proces hrubnutí, ale i rozdíl ve velikostech karbidů již ve výchozím stavu. Potřebný vztah získáme z rovnice (11) dosazením aproximačního výrazu pro vazbu mezi aplikovaným napětím Δp a poloměrem precipitátu r /7/ : $\Delta p \cdot r = 2\sigma$ (kde σ je povrchová energie). Z toho vyplývá :

$$\ln \frac{k_1}{k} = \frac{V_m}{RT} \cdot \frac{2\sigma}{r} \quad (13)$$

Což je analogie s Gibe-Thomsonovým vztahem.

5. Shrnutí a závěr

V příspěvku je prezentován návrh numerického výpočtu pomocí metody sítí v aplikaci na difuzi vyvolanou vnějším prostředím s využitím variability všech termodynamických hodnot vstupujících do výpočtu. Při termodynamické rovnováze s existujícími karbidy je umožněno respektovat teplotní gradient, vliv velikosti karbidů a vliv aplikovaného napětí.

Důvod k respektování gradientu teploty napříč stěnou je velmi pádný, neboť u výměníků tepla mezi sodíkem a vodou je tento gradient značný. Na straně sodíku je vždy teplota vyšší \Rightarrow vyšší součin rozpustnosti i aktivita obou prvků. Znamená to, že bez ohledu na transport uhlíku mezi kovem a sodíkem prosazuje se zde tendence částečného přenosu uhlíku ve stěně trubky i k chladnější straně se všemi důsledky na mechanické vlastnosti. Brzdícím efektem je klesající koeficient difuze s teplotou.

Vzhledem ke stabilizaci niobu nelze očekávat u této oceli významnější vzrůst velikosti karbidů jako důsledek teplotní expozice. Naopak však tato ocel je charakteristická mimořádně velkou distribucí velikosti karbidů od hrubých eutektických až po velmi jemné z tepelného zpracování, jež jsou předmětem našeho přednostního zájmu.

Malé karbidy jsou doprovázeny vysokou aktivitou uhlíku a niobu. Bude tedy docházet k samovolné difuzi obou těchto prvků z blízkého okolí karbidů a karbidy se budou rozpouštět. Když do toho vstoupí možnost oduhličování do sodíku, pak rozpouštění malých karbidů se významně urychluje. Z daného vyplývá, že degradace např. creepových vlastností v případě možnosti oduhličování postupuje podstatně progresivněji, než by se dalo očekávat podle zjištěného úbytku uhlíku. Při detailnějším rozboru by se mohlo zdát, že k prevenci proti jakémukoliv oduhličování postačí dostatečný přebytek niobu nad stechiometrický poměr, to však značně snižuje rozpustnost karbidů při tepelném zpracování se všemi důsledky na mech. vlastnosti, navíc se při přebytku větším než asi 0,2 %hm. Nb objevuje Fe_2Nb , jak to bylo mnohokrát již diskutováno (např./8/).

Byl zde učiněn pokus zodpovědět dlouho diskutovanou otázku, zda creep po předchozí expozici materiálu v sodíku vede ke stejným výsledkům jako creep při současném působení sodíku. Pokud bychom zjednodušeně předpokládali tečení oceli jako funkci velikosti a distribuce precipitátu, pak bohužel toto není zaměnitelné, byť z experimentálního hlediska by to bylo mimořádně žádoucí.

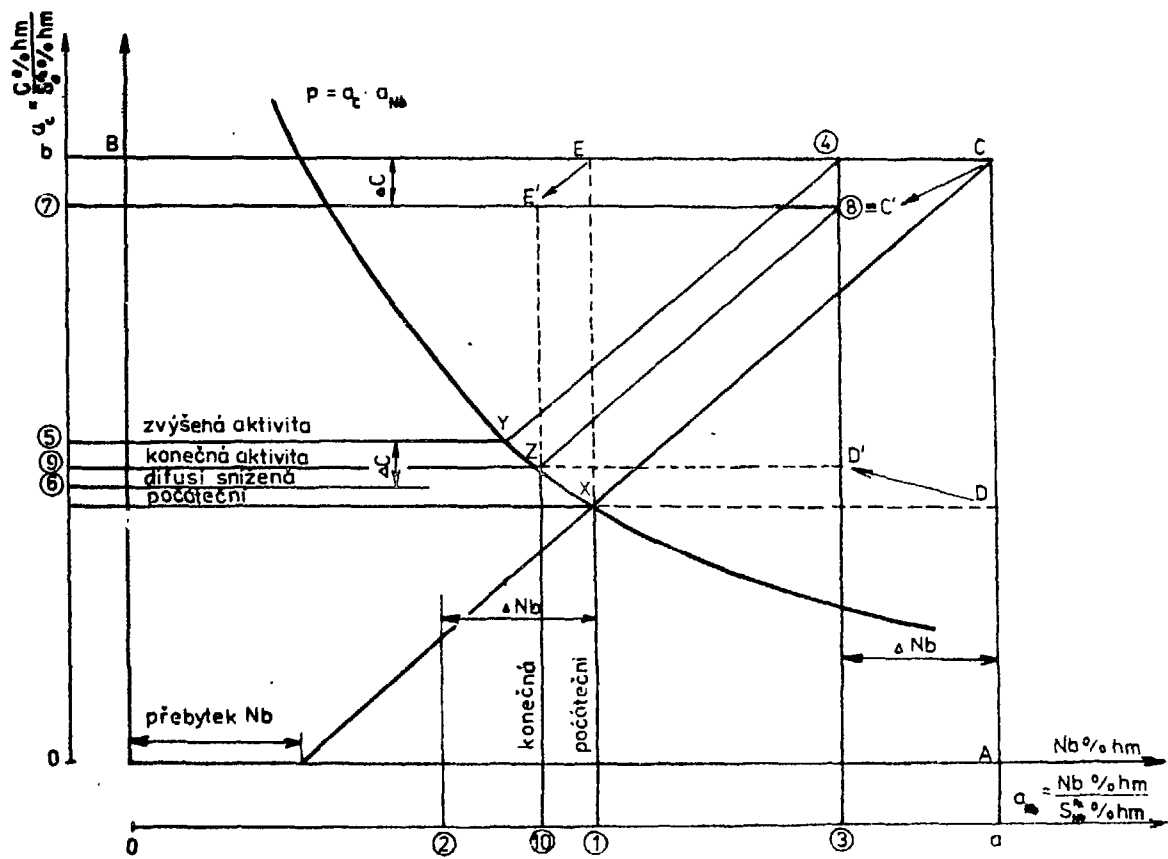
Bylo zde ukázáno, že napětí aktivitu zvyšuje, tudíž v režimu, kdy materiál má možnost se v sodíku oduhličovat, aplikované napětí tento děj urychluje (nebo z neutrálního stavu tento děj vyvolává). V podmínkách, kdy dochází k nahuličování, pak napětí tento děj brzdí.

Uplatněním výše uvedených vlivů na termodynamickou rovnováhu rozpouštění karbidů a kinetiku difuze je zde prezentován pokus o ucelenou semikvantitativní představu interakce sodíku s ocelí z hlediska vlivu prostředí na strukturu a zprostředkovaně na dlouhodobé mechanické vlastnosti. Tato otázka je přes četné pokusy stále otevřená /9/.

Třebaže je zde prezentován pouze rozbor příkladné nízko-legované oceli s niobem, je možno toto chápat jako základ pro další oceli, kde do reakce vstupují další fáze a navíc karbidy jsou komplexní, případně v průběhu expozice mění svou krystalovou strukturu a stechiometrický poměr. Tyto případy jsou předmětem navazujících prací.

LITERATURA

1. Walder V., Mazanec K.-Kovové materiály-bude otištěno
2. Agren J.: Metallurgical Trans. A, Vol 14A, October 1983, s. 2167
3. Million B., Vřešťál J.: Sborník konference "Dlouhodobé mechanické vlastnosti ocelí pod vlivem korozního prostředí", Visalaje, září 1984-VÚHŽ Dobruška
4. Stránský K.: Thermodynamika krystalizační difuze uhlíku v ocelích a její aplikace, Academia, 1977
5. Abrahamson P., Lopata S.L.: Trans. AIME, 1966, 236 č.1 s.76-87
6. Hudd R.C., Jones A., Kale M.N.: JISI, 1971, 209, S 121
7. Sedláček V., Králík F., Šejnoha R.: Difuzní a precipitační procesy v kovových soustavách, Academia, 1968
8. Walder V. a spol.: Sborník - Ferritic steels for fast reactor steam generators, Londýn, 1977
9. Roy P., Spalaris C.N.: Nucl. Technology, Vol 55, Nov. 1981, s. 259



OBR.1. ZNÁZORNĚNÍ VÝPOČTU TERMODYNAMICKÉ ROVNOVÁHY