



Obsah

Úvod	8
1. ÚVOD, HISTORIE VÝROBY ŽELEZA, TAVICÍ AGREGÁTY VE SLÉVÁRNÁCH OCELI, ORGANIZACE TAVÍREN	9
1.1 Úvod	9
1.2 Historie výroby železa	10
1.3 Tavicí agregáty ve slévárnách oceli	12
1.4 Technologický a informační tok v tavírnách oceli	14
2. ROZTOKY ROZTAVENÝCH KOVŮ	15
2.1 Složení roztoků	15
2.2 Ideální roztok	17
2.3 Reálné roztoky	18
2.4 Interakční koeficienty	21
2.4.1 Vývoj, určování a používání interakčních koeficientů	21
2.4.2 Současné problémy a význam stanovení interakčních koeficientů	22
2.4.3 Kritérium hodnověrnosti interakčních koeficientů	23
2.4.4 Současné práce o periodicitě interakčních koeficientů v taveninách železa a v austenitu	24
2.5 Chemické rovnováhy u metalurgických reakcí	27
3. TERMODYNAMICKÉ ZÁKLADY OCELÁŘSKÝCH POCHODŮ	29
3.1 Vysvětlení základních pojmů	29
3.2 Vnitřní energie	31
3.3 Entalpie	32
3.4 Vratné a nevratné děje	33
3.5 Reakční teplo, závislost reakčního tepla na teplotě	34
3.6 Entropie	34
3.7 Volná energie a volná entalpie	36
3.8 Chemický potenciál	37
3.9 Závislost rovnovážné konstanty na teplotě	39
3.10 Parciální molární stavové veličiny	40
3.11 Základy kinetiky metalurgických reakcí	44
3.11.1 Řád fyzikálně chemické reakce	46
3.11.2 Arrheniova rovnice	48
4. ROZTOKY KOVŮ, NEKOVŮ A PLYNŮ V ŽELEZE, OCELÁŘSKÉ STRUSKY	50
4.1 Kyslík v roztaveném železe	50
4.2 Dusík v roztaveném železe	52
4.3 Vodík v roztaveném železe	55
4.4 Uhlík v roztaveném železe	58
4.5 Síra v roztaveném železe	58
4.6 Rztavené ocelářské strusky	60

4.7	Základy molekulové teorie strusek	61
4.8	Základy iontové teorie strusek	63
4.9	Rafinační schopnost strusek	67
5.	ZÁKLADY KRYSTALIZACE A SEGREGAČNÍCH POCHODŮ	72
5.1	Krystalizace čistých kovů	72
5.2	Mikrosegregace, rozdělení prvků mezi tekutou a tuhou fází	76
6.	SORTIMENT OCELÍ NA ODLITKY	84
6.1	Normy ocelí na odlitky	84
7.	VÝROBA NELEGOVANÝCH OCELÍ NA ODLITKY V ZÁSADITÝCH OBLOUKOVÝCH PECÍCH	97
7.1	Konstrukce elektrické obloukové pece	97
7.2	Vyzdívky elektrických obloukových pecí	99
7.3	Vývoj elektrických obloukových pecí	102
7.4	Technologie výroby nelegovaných ocelí	104
7.4.1	Oprava pece a sázení	104
7.4.2	Tavení vsázky	105
7.4.3	Oxidační údobí	108
7.5	Údobí dohotovení (dezoxidace, rafinace, redukční údobí)	116
7.5.1	Dezoxidace ocelí	116
7.5.2	Odsíření ocelí	123
7.5.3	Dolegování ocelí	125
7.5.4	Měření teploty	126
7.5.5	Praxe vedení tavby	126
8.	INTENZIFIKACE VÝROBY OCELI V OBLOUKOVÝCH PECÍCH	129
8.1	Vývoj zařízení a technologie používané v elektrických obloukových pecích ve světě	129
8.2	Soudobé vývojové trendy ve výrobě oceli v EOP	131
8.3	Intenzifikační opatření na obloukových pecích	134
8.3.1	Použití silnějších pecních transformátorů a vodou chlazených stěn a víka	134
8.3.2	Použití kyslíku	134
8.3.3	Intenzifikace tavení vsázky kyslíko-palivovými hořáky	135
8.3.4	Řízení energetických režimů	137
8.3.5	Využití tepla spalin odcházejících z EOP	139
8.3.6	Dmyšny ve dnu EOP	139
8.3.7	Intenzifikace dohotovení	140
8.4	Tendence dalšího rozvoje výroby a intenzifikace EOP	140
8.5	Současný stav výroby v EOP v České republice	141
8.6	Intenzifikace výroby oceli ve slévárnách	141
9.	VÝROBA LEGOVANÝCH OCELÍ V ZÁSADITÝCH OBLOUKOVÝCH PECÍCH	145
9.1	Chování jednotlivých prvků při výrobě oceli v zásadité obloukové peci	147
9.2	Výroba nízkolegovaných ocelí v zásadité obloukové peci	149
9.3	Výroba vysokolegovaných ocelí v zásaditých obloukových pecích	150
9.3.1	Výroba korozivzdorných ocelí v zásaditých obloukových pecích	150
9.3.1.1	Vliv uhlíku na vlastnosti korozivzdorných ocelí	150
9.3.1.2	Hlavní směry vývoje korozivzdorných ocelí	150
9.3.2	Základy výroby korozivzdorných ocelí	152
9.3.2.1	Závěry pro praxi	155
9.3.2.2	Praxe výroby vysokolegovaných chromových ocelí v zásaditých obloukových pecích ..	157
9.3.3	Výroba vysokolegovaných manganových ocelí (Hadfieldovy oceli)	160
9.3.3.1	Praxe výroby vysokolegovaných manganových ocelí v zásaditých obloukových pecích	161

9.4	Poznámky k výrobě vysokolegovaných ocelí	162
10.	VÝROBA OCELI V KYSELÍCH OBLOUKOVÝCH PECÍCH	164
10.1	Vyzdívka kyselých obloukových pecí	164
10.2	Přednosti kyselých obloukových pecí ve srovnání s pecemi zásaditými	164
10.3	Závěry z ekonomického hodnocení kyselých obloukových pecí ve slévárnách ČR	165
10.4	Používané výrobní způsoby v kyselých obloukových pecích	167
10.4.1	Aktivní pochod	169
10.4.2	Pasivní pochod	170
11.	VÝROBA NELEGOVANÝCH A LEGOVANÝCH OCELÍ V ELEKTRICKÝCH INDUKČNÍCH PECÍCH	172
11.1	Elektrické indukční pece kelímkové středofrekvenční	173
11.2	Zařízení elektrické indukční pece	173
11.3	Výrobnost elektrických indukčních kelímkových pecí	176
11.4	Výdusky elektrických indukčních kelímkových pecí	179
11.4.1	Kyselé výdusky elektrických indukčních kelímkových pecí	179
11.4.2	Zásadité a vysocehlinitanové (korundové) dusací hmoty	183
11.5	Výroba oceli v kyselých EIP	184
11.5.1	Výroba nelegovaných a nízkolegovaných ocelí	184
11.5.2	Výroba vysokolegovaných ocelí na kyselé výdusce	186
11.6	Výroba oceli v EIP se zásaditou a vysocehlinitanovou výduskou	189
11.7	Pece Drop down	189
12.	DEZOXIDACE OCELI V PÁNVI A ODLÉVÁNÍ	191
12.1	Používané lící pánve k dopravě a odlévání oceli	191
12.2	Závěrečná dezoxidace oceli v pánvi a její vliv na vlastnosti oceli	193
12.3	Vliv vyzdívky tavicího agregátu na vlastnosti oceli z hlediska morfologie vyloučených sulfidů	196
12.3.1	Vliv obsahu síry a uhlíku na vlastnosti oceli vyrobené v zásadité obloukové peci	196
12.3.2	Porovnání hodnot houževnatosti u ocelí vyrobených v kyselých a zásaditých obloukových a indukčních pecích	196
12.4	Modifikace oxidů a sulfidů po závěrečné dezoxidaci v pánvi a její vliv na vlastnosti oceli	198
12.5	Vliv ostatních nečistot na vlastnosti oceli	201
12.6	Pokles teploty kovu v pánvi během odlévání	202
12.7	Reoxidace oceli během odlévání	203
12.7.1	Vliv chemického složení na rozsah reoxidačních pochodů	204
12.7.2	Vliv použitého pojivového systému formy	205
12.7.3	Vliv použitého ostřiva a ošetření líce formy	205
12.7.4	Vliv charakteru proudění na průběh reoxidačních procesů	205
12.7.5	Vliv způsobu odlévání	207
12.7.6	Vliv konstrukce odlitku	208
13.	SEKUNDÁRNÍ METALURGIE	210
13.1	Rozdělení metod sekundární metalurgie	210
13.2	Použití jednotlivých postupů sekundární metalurgie	212
13.3	Principy jednotlivých postupů sekundární metalurgie	214
13.3.1	Postupy sekundární metalurgie provozované při atmosférickém tlaku	214
13.3.1.1	Rafinace kovu inertními plyny	214
13.3.1.2	Použití syntetických strusek	217
13.3.1.3	Injektáž prachových přísad tryskou	218
13.3.1.4	Injektáž pomocí plněného profilu	219

13.3.1.5	Pánvová pec	220
13.3.1.6	Pochod AOD	221
13.3.1.7	Pochod CLU	223
13.3.2	Postupy sekundární metalurgie provozované při sníženém tlaku (ve vakuu)	223
13.3.2.1	Pochod VD	224
13.3.2.2	Pochod VOD	225
13.3.3	Kombinované pochody sekundární metalurgie s využitím vakua	225
13.3.3.1	Pochod VAD	226
13.3.3.2	Pochod ASEA-SKF	226
13.3.4	Speciální pochody sekundární metalurgie pro velké objemy zpracovávaného kovu s využitím vakua	226
13.3.4.1	Vakuové odplynění oběžným způsobem	226
13.3.4.2	Vakuové odplynění oceli zdvižným způsobem	227
13.3.4.3	Vakuové odplynění oceli v proudu	227
13.4	Speciální metalurgické pochody a zařízení	227
13.4.1	Vakuové elektrické obloukové pece	228
13.4.2	Elektrostruskové přetavování a odlévání	228
13.4.3	Vakuové indukční pece	229
13.5	Použití jednotlivých postupů sekundární metalurgie ve slévárnách	230
13.6	Další vývoj a nasazení sekundární metalurgie	231
14.	VADY OCELOVÝCH ODLITKŮ	235
14.1	Vady povrchu	237
14.1.1	Přípečeniny	237
14.1.2	Zálupy	238
14.1.3	Nárosty	239
14.1.4	Výronky a výpotky	239
14.1.5	Zatekliny	239
14.1.6	Nepravidelnosti povrchu odlitku	239
14.1.7	Vady povrchové ochrany odlitku	240
14.2	Porušení souvislosti	240
14.3	Dutiny	240
14.3.1	Bubliny způsobené reakcí kyslíku s uhlíkem za vzniku oxidu uhelnatého	241
14.3.2	Bubliny způsobené vodíkem	242
14.3.3	Bubliny způsobené dusíkem	242
14.3.4	Zahlcený plyn a sířkovité bubliny	243
14.3.5	Bodliny	244
14.3.6	Odvařeniny	244
14.3.7	Staženiny	244
14.4	Makroskopické vměstky a vady makrostruktury	245
14.5	Vady mikrostruktury	248
14.6	Vady chemického složení a vlastností odlitků	249
15.	VÝROBA LITINY VE SLÉVÁRNÁCH OCELI	251
15.1	Rozdělení litin	251
15.1.1	Litiny s lupinkovým grafitem (LLG)	251
15.1.2	Litiny s kuličkovým grafitem (LKG)	253
15.1.3	Litiny s červíkovitým (vermikulárním) grafitem (LČG)	255
15.1.4	Temperované litiny (TL)	257
15.1.5	Izotermicky kalené (zušlechtěné) litiny (ADI litiny)	257
15.2	Základy metalurgie litin	260

15.2.1	Uhlík v litinách	260
15.2.2	Křemík v litinách	261
15.2.3	Kyslík v litinách	263
15.2.4	Mangan v litinách	268
15.2.5	Měď v litinách	268
15.2.6	Nikl v litinách	269
15.2.7	Molybden v litinách	269
15.2.8	Chrom v litinách	269
15.2.9	Hořčík v litinách	269
15.2.10	Hliník v litinách	272
15.2.11	Ostatní prvky v litinách	272
15.3	Výroba litiny v elektrických pecích	273
15.3.1	Výroba litiny v elektrických obloukových pecích	273
15.3.2	Výroba litiny v elektrických indukčních pecích	274
15.4	Litiny pro speciální použití	275
15.4.1	Nízkolegované litiny	276
15.4.2	Vysokolegované litiny	276
15.4.3	Metallurgie vysokolegovaných litin	282
16.	VYUŽITÍ NÁKLADOVÉ ANALÝZY K ŘÍZENÍ VÝROBY	286
16.1	Základní pojmy	286
16.2	Kalkulace nákladů	287
16.2.1	Metoda rozdílové kalkulace	288
16.2.2	Metoda neúplných vlastních nákladů	289
16.3	Využití nákladových modelů k řízení výroby	294
16.3.1	Využití nákladových modelů v oblasti obchodu	294
16.3.2	Využití nákladových modelů v technologické přípravě výroby	294
16.3.3	Využití nákladových modelů při řízení nákladů ve výrobě	296
16.3.4	Využití nákladových modelů při rozhodování na úrovni vedení společnosti	297
16.4	Kalkulační vzorec na odlitek	298
16.4.1	Náklady na formovací směs	299
16.4.2	Náklady na jádrovou směs	300
16.4.3	Náklady na obklady nálitků	300
16.4.4	Náklady na nátěry	300
16.4.5	Náklady na tryskací materiál	301
16.4.6	Náklady na brusné kotouče	301
16.4.7	Náklady na svařovací elektrody	302
16.4.8	Náklady na kyslík a acetylén	302
16.4.9	Náklady na mzdy	303
16.4.10	Náklady na energie	304
	Rejstřík	306

3.

Termodynamické základy ocelářských pochodů

Termodynamika původně vznikla jako vědní disciplína zabývající se účinností tepelných (parních) strojů. Později byly termodynamické zákony použity při studiu chemických a fyzikálně chemických jevů. Oblast klasické termodynamiky zabývající se těmito jevy je označována jako chemická termodynamika [1]. V této kapitole jsou stručně shrnuty základní pojmy z chemické termodynamiky potřebné pro pochopení další látky. Pro hlubší studium chemické termodynamiky je doporučena literatura [2-5].

Metallurgické reakce jsou doprovázeny spotřebou nebo uvolněním energie. Vzájemnými vztahy mezi různými formami energie a vztahy mezi energetickými změnami a vlastnostmi látek se zabývá chemická termodynamika. Průběh každého metallurgického pochodu je ovlivňován jednak hybnou silou pochodu a dále vnitřním a vnějším odporem reagující soustavy proti průběhu tohoto pochodu. Termodynamická analýza umožňuje stanovit hybnou sílu, nikoliv velikost odporu proti analyzované reakci. Termodynamickými výpočty je proto možné zjistit, jak by sledovaná reakce probíhala v případě, že by nepůsobil žádný odpor, není však možné určit rychlost průběhu reakce. Prakticky se termodynamiky v metallurgii používá zejména k:

- výpočtu energetické bilance reakcí,
- určení podmínek, za nichž existuje rovnováha mezi fázemi,
- výpočtu složení jednotlivých fází za rovnováhy,
- studiu složení homogenní soustavy za rovnováhy, případně změn tohoto složení se změnou vnějších podmínek,
- výpočtu podmínek, za kterých je možno dosáhnout nejnižších obsahů nežádoucích prvků.

► 3.1 VYSVĚTLENÍ ZÁKLADNÍCH POJMŮ

Soustava nebo také **systém** je souhrn těles, které jsou předmětem termodynamické úvahy. Od okolí je soustava oddělena skutečnými nebo fiktivními stěnami, jejichž vlastnosti musí být před vlastním řešením přesně definovány.

Z hlediska přenosu energie a hmoty rozlišujeme systémy:

Uzavřený systém od okolí nepřijímá ani do okolí nepředává hmotu, může však s ním vyměňovat energii.

Otevřený systém si s okolím vyměňuje hmotu i energii.

Z hlediska vlastností látky, případně látek rozlišujeme dále systémy:

Homogenní systém je takový, jehož vlastnosti jsou ve všech částech systému stejné nebo se mění pouze plynule. Za takovou soustavu lze považovat např. vodu nebo vzduch.

Heterogenní systém je složena z několika homogenních částí (fází), jež jsou od sebe odděleny fázovými hraničními plochami, na kterých se skokem mění jejich vlastnosti.

Termodynamika se zajímá o stavy, ve kterých se soustava nachází a o rovnováhy, které se v těchto soustavách ustavují. K popisu těchto jevů se používají termodynamické vlastnosti a termodynamické stavové veličiny.

Termodynamické vlastnosti popisují vlastnosti soustavy. Praktický význam mají ty vlastnosti, které lze kvantitativně v rámci přesnosti příslušných metod změřit. Tyto termodynamické vlastnosti se dělí na vlastnosti extenzivní a intenzivní.

Extenzivní vlastnosti jsou závislé na množství látky v soustavě a vykazují aditivní chování (jejich hodnota je rovna součtu hodnot jednotlivých částí, z nichž je systém složen). Mezi tyto vlastnosti patří např. hmotnost, objem, látkové množství, ale také energie.

Intenzivní vlastnosti jsou nezávislé na velikosti soustavy a na množství látky v systému. Mezi tyto vlastnosti patří např. tlak, teplota, koncentrace, hustota a veškeré měrné veličiny vztahované na látkové množství nebo hmotnost.

Termodynamickým dějem se nazývá jakákoliv změna vlastností soustavy spojená se změnou alespoň jedné termodynamické stavové veličiny. V přírodě probíhající děje (samovolné děje) jsou jednosměrné a probíhají se snižováním energie soustavy. Po určité době dospívají do rovnováhy. Dokonalé termodynamické rovnováhy lze však dosáhnout pouze v izolované soustavě.

Termodynamické stavové veličiny (p, V, T, n) jsou nezávislé proměnné veličiny, které popisují stav soustavy pomocí vhodně volených, zpravidla přímo měřitelných, fyzikálních veličin. Mezi přímo měřitelné stavové veličiny patří teplota, tlak, objem a tepelné kapacity. Na základě stavových veličin lze pak vypočítat další veličiny (stavové funkce) charakterizující soustavu, jako entalpie H , entropie S , vnitřní energie U , Gibbsova energie G a Helmholtzova energie F .

Termodynamické stavové funkce (H, U, S, F, G) jsou závislé pouze na termodynamických stavových podmínkách (stavových veličinách). Z toho plyne, že jejich změny jsou závislé pouze na počátečním a konečném stavu soustavy a nezávisí na způsobu (cestě) přechodu soustavy z počátečního do konečného stavu. Stavové funkce matematicky vykazují úplný (totální) diferenciál, kdy rozdíl počátečního a konečného stavu je nezávislý na integrační cestě. Uvážíme-li funkci dvou proměnných

$$z = f(x, y) \quad (3.1)$$

s úplným diferenciálem

$$dz = \left(\frac{\delta z}{\delta x} \right)_y dx + \left(\frac{\delta z}{\delta y} \right)_x dy \quad (3.2)$$

pak pro tento případ, kdy sledovaný termodynamický děj se odehraje po uzavřené křivce, tzn. že konečný stav bude totožný se stavem počátečním, platí, že změna stavové veličiny pro tento termodynamický děj bude nulová. Matematicky to lze vyjádřit, že kruhový integrál z totálního diferenciálu je nulový, tj. odpovídá nulové změně termodynamické stavové funkce

$$\oint dz = 0 \quad (3.3)$$

Stavové funkce lze obvykle pouze obtížně měřit, ale dají se vyjádřit jako funkce měřitelných stavových veličin (tlak, teplota, objem, tepelné kapacity). Mezi stavové funkce používané v termodynamice patří např. vnitřní energie, entalpie, entropie, Gibbsova a Helmholtzova energie, chemický potenciál. Teplo a práce nevykazují vlastnosti termodynamické stavové funkce, neboť přechod z počátečního stavu soustavy do konečného stavu závisí nejen na počátečních a konečných stavových podmínkách, nýbrž i na způsobu přechodu soustavy, tj. na integrační cestě. Definujeme-li přesně integrační cestu, pak i teplo a práce vykazují vlastnosti totálního diferenciálu, tedy stavové funkce. Teplo a objemová práce jsou tedy termodynamické funkce nikoliv však stavové funkce.

► 3.2 VNITŘNÍ ENERGIE

Vnitřní energie je veškerá energie tělesa nebo soustavy, která je obsažena v pohybech atomů, molekul, elektronů a v jejich vzájemné vazbě. Do vnitřní energie není zahrnuta „vnější energie tělesa“, tj. příspěvky potenciální a kinetické energie tělesa nebo soustavy. U ideálního plynu se vnitřní energie projevuje určitým tepelným obsahem a tlakem a objemem. Absolutní hodnotu vnitřní energie, jak byla definována, není možné změřit. Význam má změna vnitřní energie ΔU

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta A \quad (3.4)$$

Rovnice (3.4) je formulací první věty termodynamiky, která vyjadřuje zákon zachování energie. Výrazy ΔQ a ΔA představují změnu tepla a práce odpovídající změně vnitřní energie ΔU při přechodu z jednoho stavu s odpovídající vnitřní energií U_1 do druhého stavu s odpovídající vnitřní energií U_2 . Vnitřní energie je stavovou funkcí, takže přechodu soustavy z jednoho stavu do druhého odpovídá vždy táž změna vnitřní energie ΔU , ať byl přechod uskutečněn jakýmkoliv způsobem.

Teplo představuje jeden ze způsobů výměny energie mezi soustavami. Teplem, jež soustava předala druhé soustavě, rozumíme energii převedenou z jedné soustavy do druhé jiným způsobem než prací. Přenos energie ve formě tepla mezi soustavami se uskutečňuje vždy, jestliže se soustavy od sebe liší svou teplotou a nejsou od sebe vhodným způsobem izolovány. Na rozdíl od jiných forem energie není možné teplo ekvivalentně přeměňovat v jiné formy energie. Tato přeměna je omezena druhou větou termodynamickou. Teplo není tedy termodynamickou stavovou veličinou. V metalurgii se často používá k výpočtu teplotních změn tepelná kapacita C , která je definována obvykle pro jeden mol látky, případně pro jednotku hmotnosti „c“ pak vztaženou na g nebo kg . Pro ideální plyn je změna tepla závislá na změně teploty a na práci, kterou plyn během změny přijme nebo vykoná:

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad (3.5)$$

Protože při ohřevu, resp. ochlazení látek, dochází ke změně jejich objemu a tlaku, rozlišují se specifické a molové tepelné kapacity při stálém objemu a stálém tlaku. Dochází-li k ohřevu látky za konstantního objemu (izochorický děj), veškeré teplo se spotřebovává na vzrůst vnitřní energie a soustava tak nevykonává žádnou vnější práci. Naproti tomu, probíhá-li ohřev látky za konstantního tlaku (izobarický děj), dochází nejen ke vzrůstu vnitřní energie látky, ale látka také koná při ohřevu práci proti vnějšímu tlaku, protože dochází k růstu objemu. Tato práce vyžaduje další množství tepla, takže tepelné kapacity při konstantním tlaku jsou vždy větší než při konstantním objemu.

Bylo zjištěno, že pro kondenzované látky jsou molová tepla za konstantního tlaku přibližně stejná jako molová tepla za konstantního objemu a ve většině praktických výpočtů se jejich rozdíl zanedbává. U plynů dochází při jejich ohřevu k značnému růstu jejich objemů, což se projevuje i ve velkém rozdílu mezi molárními tepley C_p a C_v .

Práce je jednou z forem přenosu energie mezi soustavami. Práce je další důležitou termodynamickou veličinou, ale podobně jako teplo není stavovou veličinou (funkcí). Z termodynamického hlediska lze u většiny metalurgických pochodů chápat práci, kterou soustava vykoná, jako energii působící proti vnějšímu tlaku při změně objemu soustavy. U kondenzovaných látek jsou objemové změny v průběhu metalurgických pochodů malé, a tedy i vykonaná práce je malá. Plyn koná práci, jestliže se při tlaku p mění objem V . Velikost práce vykonané soustavou činí $dA = p dV$.

Pro nekonečně malou změnu lze rovnici (3.4) uvést ve tvaru (3.6)

$$dQ = dU + dA \quad (3.6)$$

Po dosažení za objemovou práci má rovnice (3.6) tvar

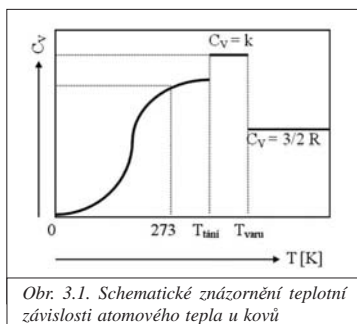
$$dQ = dU + pdV \quad (3.7)$$

Pro $V = k$, $dV = 0$ platí

$$dQ_v = dU \quad (3.8)$$

za použití rovnice (3.5) pak platí

$$dU = C_v dT \quad (3.9)$$



dQ_v odpovídá změně tepla při konstantním objemu a má charakter termodynamické stavové veličiny, C_v je molární tepelná kapacita vztahující se na změny při konstantním objemu a pro kovy se nazývá atomové (molové) teplo. Na hodnotu atomového tepla (tepelné kapacity) má výrazný vliv také teplota. Závislost atomového tepla C_v na teplotě je schematicky znázorněna na obr. 3.1. K praktickým výpočtům se používá závislost tepelných kapacit na teplotě, vyjádřená empirickým vzorcem ve tvaru mocninné řady

$$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + c' \cdot T^{-2} \quad (3.10)$$

a , b , c , c' jsou experimentálně zjištěné konstanty pro danou látku a tabelované ve fyzikálně chemických tabulkách např. [6]. Vztahy typu (3.10) jsou platné pouze v teplotním intervalu, ve kterém bylo provedeno příslušné měření.

► 3.3 ENTALPIE

Uvažujeme-li děj, při němž soustava koná pouze objemovou práci, pak po dodání tepla soustavě, které způsobí zvýšení teploty o ΔT , platí pro tento děj rovnice (3.7) vycházející z první věty termodynamiky. V rovnici (3.7) můžeme nahradit člen $p \cdot dV$ rozdílem $d(pdV) - Vdp$. Rovnice pak nabývá tvar

$$dQ = dU + d(pdV) - Vdp \quad (3.11)$$

$$dQ = d(U + pV) - Vdp \quad (3.12)$$

Vztah (3.12) ukazuje, že celkové teplo dodané soustavě při izobarické stavové změně (za předpokladu, že soustava nekoná jinou než objemovou práci) je rovno součtu dvou stavových funkcí – vnitřní energie U a objemové práce pV . Protože součet dvou stavových funkcí má pro přechod z určitého výchozího stavu do určitého konečného stavu vždy stejnou hodnotu závislejší pouze na tom, jaký byl výchozí a konečný stav, lze tento součet nahradit jedinou stavovou funkcí, kterou nazýváme entalpie a značí se H . V metalurgii probíhají většinou reakce za konstantního tlaku a entalpie má pak význam reakčního tepla

$$H = U + pV \quad (3.13)$$

Entalpie je extenzivní stavovou veličinou, jejíž absolutní hodnotu nelze určit, stejně jako nelze určit absolutní hodnotu vnitřní energie. Pro standardní podmínky (teplotu 273 K a tlak 101 325 Pa) se volí pro prvky hodnota entalpie rovna nule a entalpie sloučenin pak odpovídá slučovacímu teplu za standardních podmínek.

Změnu entalpie lze podobně popsat pomocí atomového tepla rovnicí (3.14), která umožňuje vyjádřit závislost entalpie na teplotě

$$dH = \frac{dC_p}{dT} = dQ_p \quad (3.14)$$

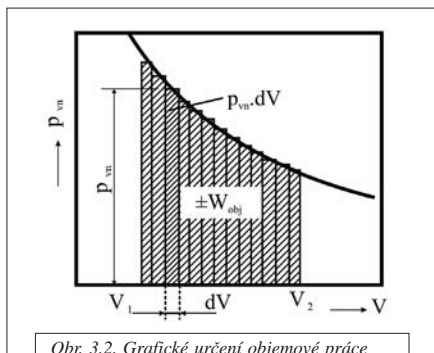
dQ_p odpovídá změně tepla při konstantním tlaku a má charakter termodynamické stavové veličiny, C_p je molární tepelná kapacita vztahující se na změny při konstantním tlaku a pro kovy se nazývá atomové teplo. Pro ideální plyny platí mezi C_p a C_v známý Mayerův vztah (3.15)

$$C_p - C_v = R \quad (3.15)$$

► 3.4 VRATNÉ A NEVRATNÉ DĚJE

Při izotermické expanzi ($dT = 0$) soustava koná práci na úkor své vnitřní energie. Při konstantní teplotě je stav soustavy určen tlakem a objemem. Z počátečního tlaku a objemu p_1, V_1 přechází soustava na konečný tlak a objem p_2, V_2 . Při vratné změně probíhá děj řadou nekonečně malých objemových změn, při kterých je konána práce $dA = -pdV$. Ze stavové rovnice ideálního plynu lze za tlak dosadit $p = n \cdot R \cdot T / V$. Pro práci ideálního plynu pak lze za výše uvedených podmínek napsat rovnici

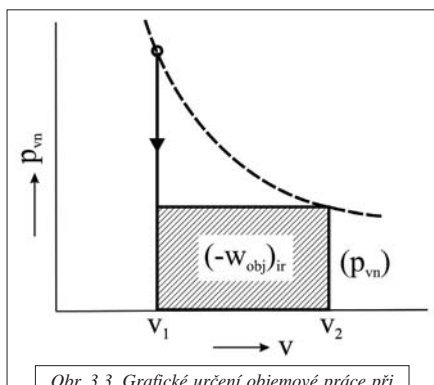
$$A = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV \quad (3.16)$$



Obr. 3.2. Grafické určení objemové práce při vratné izotermické expanzi

Grafické znázornění izotermické expanze je na obr. 3.2. Plocha pod křivkou $p = f(V)$ v mezích V_1 až V_2 udává práci, kterou soustava při izotermické expanzi ideálního plynu vykoná. Expanzi je možné uskutečnit myšlenkově podle obr. 3.2 tak, že závaží vyvolávající sílu P na pístu bude postupně odstraňováno po závažích o nekonečně malé hmotnosti. Protože při expanzi soustava práci vykoná, bude mít práce zápornou hodnotu. Děj lze uskutečnit i opačným směrem po křivce na obr. 3.2. Soustava pak spotřebuje na uvedení do počátečních podmínek udaných veličinami p_1, V_1 stejnou práci, ale z hlediska soustavy kladnou. Hodnotu vratné práce A^v lze získat integrací rovnice (3.17) v mezích V_1 až V_2

$$-A^v = nRT \cdot \ln \frac{V_1}{V_2} = nRT \cdot \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (3.17)$$



Obr. 3.3. Grafické určení objemové práce při nevratné izotermické expanzi

Průběh expanze z počátečního stavu charakterizovaného stavovými veličinami p_1, V_1 do konečného stavu popsaného p_2, V_2 náhlým snížením tlaku je možné si představit jako odstranění celého závaží v jednom okamžiku. Tlak ve válci p_2 bude pak určen jen hmotností pístu. V tomto případě se jedná o nevratný děj, který je graficky znázorněn na obr. 3.3.

Plyn expanduje při konstantním tlaku p_2 a objem plynu se zvětší o $\Delta V = V_2 - V_1$. Plyn vykoná nevratnou práci A^n :

$$-A^n = p_2 \Delta V \quad (3.18)$$

Stejný výsledek by dala integrace rovnice (3.16) při $p_1 = p_2$.

Neexistuje způsob, jak při exotermické expanzi získat více energie než vratnou změnou

$$A^v > A^n \quad (3.19)$$

Jinak řečeno, na opačný děj, tj. zvýšení tlaku kompresí z tlaku p_2 (při objemu V_2) na tlak p_1 (při objemu V_1) se spotřebuje více práce, než bylo vykonáno kompresí.

► 3.5 REAKČNÍ TEPLA, ZÁVISLOST REAKČNÍHO TEPLA NA TEPLOTĚ

V metalurgii se předpokládá nejčastěji průběh reakcí při konstantním tlaku. Teplo uvolňované při reakci je z hlediska reagující soustavy považováno v termochemii za kladné, v termodynamice za záporné: $\bar{Q}_p = -\Delta H$.

Výpočet reakčního tepla u chemických reakcí

Reakční teplo pro určitou reakci se počítá podle Hessova zákona, který dokázal, že tepelný efekt reakce závisí pouze na počátečním a konečném druhu a stavu látek a nezávisí na způsobu průběhu reakce.

$$\Delta H = \sum n(\Delta H)_{\text{produktů}} - \sum n(\Delta H)_{\text{výchozích}} \quad (3.20)$$

Závislost reakčního tepla na teplotě

Reakční tepla různých chemických reakcí se srovnávají při standardních podmínkách, protože reakční teplo závisí obecně na teplotě i tlaku. Reakční tepla jednotlivých sloučenin ΔH lze nalézt ve fyzikálně-chemických tabulkách obvykle pro teplotu 298,15 K. Pro jiné teploty je nutno reakční teplo přepočítat. Snadno lze odvodit závislost (3.21) např. podle práce [4]

$$\sum n(C_p)_{\text{prod.}} - \sum n(C_p)_{\text{vých.}} = \Delta C_p = \frac{\Delta H_2 - \Delta H_1}{T_2 - T_1} \quad (3.21)$$

ΔH_1 , ΔH_2 jsou reakční tepla při teplotách T_1 a T_2 a ΔC_p představuje rozdíl součtů molárních (atomárních) tepelných kapacit produktů a látek do reakce vstupujících. Pro nekonečně malou změnu teploty dT nabývá rovnice tvaru

$$\Delta C_p = \frac{d(\Delta H)}{dT} \quad (3.22)$$

Rovnice (3.22) představuje diferenciální tvar tzv. Kirchhoffovy rovnice, jejíž úpravou se získá vztah

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \int_0^T \Delta C_p dT \quad (3.23)$$

Integrační konstanta ΔH_0 má význam reakčního tepla při absolutní nule.

► 3.6 ENTROPIE

Z první věty termodynamiky vyplývá, že teplo i práce mají rozměr energie. Zásadní rozdíl je v tom, že práci je možno přeměnit na teplo beze zbytku, kdežto opačný (reversibilní) děj, tj. přeměna tepla na práci, není beze zbytku možná. Účinnost přeměny tepla v práci je dána Carnotovým cyklem. Pomyslný stroj odebírá teplo z jednoho zásobníku o teplotě T_1 (Q_1) a předává teplo (Q_2) druhému zásobníku o teplotě T_2 . Soustava izotermickou a adiabatickou expanzí a izotermickou a adiabatickou kompresí prochází kruhovým dějem, po jehož ukončení se dostává do původního stavu, tj. stavu o stejné vnitřní energii jako na počátku. Teplo odebrané ze zásobníku o teplotě T_1 (Q_1) je větší než teplo odevzdané zásobníku o teplotě T_2 (Q_2). Opakováním cyklů přeměňuje soustava teplo v práci. Velikost vykonané práce A se rovná rozdílu tepla (Q_1) – (Q_2). Carnot dokázal, že účinnost přeměny tepla v práci u vratného děje je vyjádřena rovnicí (3.24)

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (3.24)$$

kde Q_1 je teplo přijaté fiktivním tepelným strojem od teplého zásobníku a teplo Q_2 je teplo odevzdané fiktivním tepelným strojem studenému zásobníku. Stroj, který by pracoval s větší účinností, než ji má Carnotův vratný kruhový děj, neexistuje. Účinnost tepelného stroje je dána teplotami ohřívací a chladicí lázně. Dále bylo také prokázáno, že účinnost Carnotova (vratného) cyklu nezávisí na charakteru pracovní látky, ale pouze na rozdílu teplot, mezi nimiž se koná práce.

Úpravou rovnice (3.24) obdržíme vztah (3.25), tzv. Carnotův teorém pro vratný Carnotův cyklus

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (3.25)$$