

Popis výsledku – software

Název: Termodynamické výpočty aktivity kyslíku a síry v litinách

Autor: doc. Ing. Jaroslav Šenberger, CSc. (ÚST odbor slévárenství FSI, VUT v Brně)
Ing. Jaroslav Laštovica (ÚST odbor slévárenství FSI, VUT v Brně)
Ing. Antonín Záděra, Ph.D. (ÚST odbor slévárenství FSI, VUT v Brně)
Ing. Karel Martišek (ÚM, FSI, VUT v Brně)

Popis:

Na základě termodynamického výpočtu byl vytvořen program na stanovení rovnovážné aktivity kyslíku a síry pro vybrané reakce prvků s kyslíkem resp. sírou v litinách (**obr. 1**). Součástí programu je také diagram tlaků nasycených par vybraných prvků a křivky změn volných entalpií pro reakce prvků s kyslíkem a sírou.



Obr. 1 Úvodní strana software

Výpočet byl proveden pro podmínky konstantního tlaku a teploty, tzn. děje izobaricko-izotermické reakce:



Termodynamická pravděpodobnost průběhu reakce lze určit stanovením celkové změny Gibbsovy energie (termodynamického potenciálu) pomocí van't Hoffovy reakční izotermy.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln \frac{a_{\text{Me}_x\text{O}_y}}{a_{\text{Me}}^x \cdot a_{\text{O}}^y} \quad (2)$$

Při redukci čistého oxidu dále platí pro Raoultovu aktivitu $a_{\text{Me}_x\text{O}_y} = 1$ a pro termodynamickou rovnováhu $\Delta G = 0$.

Rovnice (2) nabývá za uvedených podmínek tvar:

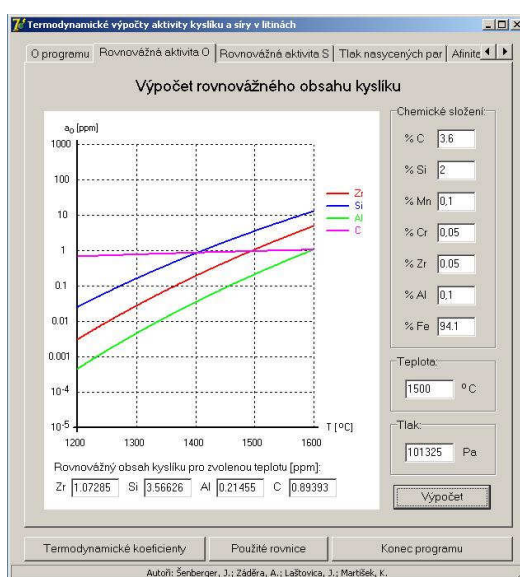
$$\Delta G^\circ = -R.T.\ln \frac{a_{Me}^x}{a_O^y} \quad (3)$$

$$a_O = \sqrt[y]{\frac{1}{a_{Me}^x} \cdot e^{\frac{\Delta G^\circ}{R.T}}} \quad (4)$$

Ze vztahu (4) vyplývá následující:

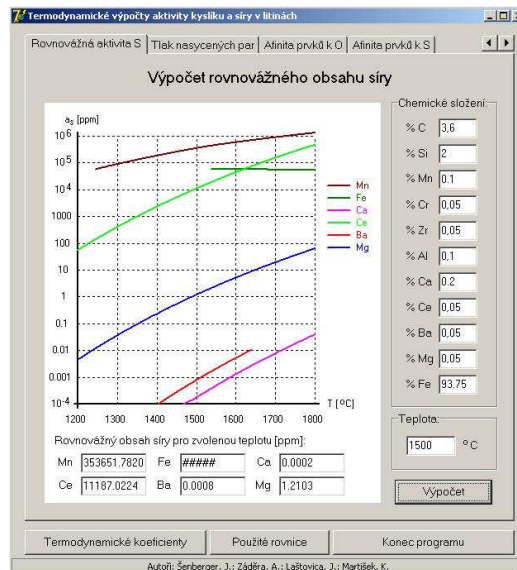
- rostoucí aktivita a_{Me} snižuje rovnovážnou aktivitu kyslíku.
- s rostoucí hodnotou poměru $\frac{\Delta G^\circ}{R.T}$ roste i aktivita kyslíku

V programu se pro zvolené chemické složení a tlak v závislosti na teplotě vykreslí rovnovážné křivky aktivity kyslíku. V konkrétním případě (**obr. 2**) můžeme vidět, že při atm. tlaku a daném chemické složení a zvolený rozsah teplot má největší dezoxidační schopnost hliník.



Obr. 2 Rovnovážné aktivity kyslíku v litině v závislosti na teplotě

Na obdobném principu jako je výše uvedený způsob výpočtu rovnovážné aktivity kyslíku v litinách byl proveden také termodynamický výpočet rovnovážné aktivity síry v litinách. Jedná se o výpočet sulfidů, které se při daném složení litiny tvoří přednostně s Ca, dále Ba a Mg.



Obr. 3 Rovnovážné aktivity síry

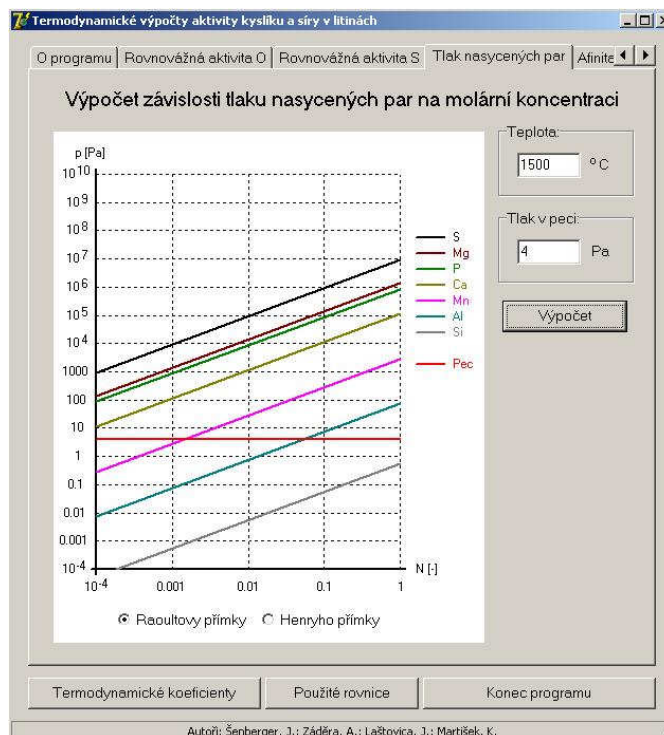
Současně byl v programu sestaven algoritmus pro řešení podmínek vypařování jednotlivých prvků obsažených v tavenině na základě stanoveného tlaku nasycených par všech prvků v tavenině. Výpočet tlaku nasycených par byl proveden na základě odvozeného tvaru Clausius-Clapeyronovy rovnice:

$$\ln p = \frac{\Delta H^{\circ}_{\text{vyp}}}{R \cdot T} + C \quad (5)$$

kde:

- $\Delta H^{\circ}_{\text{vyp}}$ [J/mol] - molární výparné teplo
- R [J/(mol.K)] - plynová konstanta
- p [Pa] - tlak
- T [K] - teplota
- C [-] - integrační konstanta

V celém rozsahu teplot se uvažovalo s konstantním výparným teplem $\Delta H^{\circ}_{\text{vyp}}$. Vykreslené křivky v diagramu (**obr. 4**) zobrazují Raoultovy přímky tlaků nasycených par jednotlivých prvků v ideálním roztoku. Při molární koncentraci $N=1$ se látka nachází v čistém stavu. Při koncentraci prvku $N < 1$ je látka součástí roztoku a její vypařování bude dáno parciálním tlakem prvku v roztoku a okolním tlakem nad roztokem.



Obr. 4 Tenze par (Raoultovy přímky)