

Przedmowa XV

Ważniejsze symbole stosowane w książce XIX

1. Funkcje termodynamiczne	1
1.1. Pojęcia podstawowe z termodynamiki	1
1.1.1. Układy termodynamiczne	1
1.1.1.1. Układ, otoczenie	1
1.1.1.2. Układ izolowany	1
1.1.1.3. Układ zamknięty	2
1.1.1.4. Układ otwarty	2
1.1.1.5. Układ izolowany adiabatycznie	2
1.1.1.6. Układ izolowany diatermicznie	2
1.1.1.7. Pojęcie fazy, układy homogeniczne i heterogeniczne	2
1.1.2. Proces, droga procesu, rodzaje procesów	3
1.1.3. Funkcja stanu	4
1.1.3.1. Parametry (wielkości) ekstensywne i intensywne	5
1.1.3.2. Parametry zależne i niezależne	6
1.1.3.3. Warunki równowagi termodynamicznej układów oddzielonych od siebie przegrodą adiabatyczną lub nieadiabatyczną (diatermiczną)	6
1.1.4. Procesy termodynamiczne	7
1.1.4.1. Równowaga termodynamiczna	7
1.1.4.2. Procesy termodynamicznie nieodwracalne	9
1.1.4.3. Procesy termodynamicznie odwracalne	10
1.1.5. Definicja i sens fizyczny niektórych funkcji stanu	10
1.1.5.1. Energia wewnętrzna	11
1.1.5.2. Entalpia. Efekt cieplny w procesach izochorycznych i izobarycznych	13
1.1.5.3. Zmiana standardowej entalpii reakcji	14
1.1.5.4. Prawo Hessa jako konsekwencja I zasady termodynamiki	16
1.1.5.5. Obliczanie efektów cieplnych procesów fizykochemicznych w warunkach standardowych	17
1.1.5.6. Zależność ciepła reakcji od temperatury (prawo Kirchhoffa)	18
1.1.5.7. II zasada termodynamiki. Entropia	22
1.1.5.8. III zasada termodynamiki (postulat Plancka)	26
1.1.5.9. Energia Helmholtza	28
1.1.5.10. Energia Gibbsa	29
1.1.5.11. Standardowa molowa energia Gibbsa (G°_{298})	30
1.2. Najważniejsze związki matematyczne między funkcjami termodynamicznymi	33
1.2.1. Zależność energii Gibbsa od temperatury	35
1.2.2. Zależność przyrostów energii Gibbsa od temperatury	36
1.2.3. Zależność energii Gibbsa gazu doskonałego od ciśnienia	39
1.2.4. Zależność przyrostów energii Gibbsa od ciśnienia	40
1.3. Wykresy Ellinghama i Richardsona	41
1.3.1. Obliczanie energii Gibbsa procesów	41
1.3.1.1. Wprowadzenie	41
1.3.1.2. Wpływ ciśnienia oraz występowania reagentów A lub AB w roztworze na wartość energii Gibbsa reakcji typu	46

1.3.1.3. Skale logarytmiczne na wykresach Ellinghama–Richardsona i ich zastosowanie	49
1.3.2. Uwagi ogólne dotyczące wykresów Ellinghama–Richardsona	54
1.3.3. Przykłady praktyczne obliczeń opartych na zastosowaniu wykresów Ellinghama–Richardsona	59
Literatura do rozdziału 1	63
2. Roztwory i ich właściwości	64
2.1. Właściwości ciekłych metali i stopów	64
2.2. Sposoby wyrażania stężenia roztworów	66
2.3. Molowe cząstkowe wartości funkcji termodynamicznych	67
2.4. Równanie Gibbsa–Duhema	70
2.5. Aktywność termodynamiczna i współczynniki aktywności	71
2.5.1. Roztwory doskonałe (prawo Raoult'a)	71
2.5.2. Pojęcie lotności i aktywności	73
2.5.3. Współczynnik aktywności	75
2.5.4. Wybór stanu standardowego	76
2.5.4.1. Wybór stanu standardowego dla substancji gazowych	76
2.5.4.2. Wybór stanu standardowego dla substancji skondensowanych	76
2.5.5. Odchylenia od prawa Raoult'a – roztwory rzeczywiste	77
2.5.6. Prawo Henry'ego	81
2.5.7. Aktywności Raoult'a a aktywności Henry'ego	83
2.5.7.1. Aktywności Raoult'a	84
2.5.7.2. Aktywności Henry'ego	84
2.5.8. Związki matematyczne pomiędzy standardowymi potencjałami chemicznymi składników roztworu przy różnym wyborze stanu standardowego	89
2.5.9. Wpływ wyboru stanu standardowego na wartość zmiany energii Gibbsa w dowolnym procesie fizykochemicznym (reakcji chemicznej, tworzeniu się roztworu) – przykład	90
2.5.10. Zależność współczynnika aktywności od temperatury i ciśnienia	92
2.5.10.1. Zależność współczynnika aktywności od temperatury	92
2.5.10.2. Zależność współczynnika aktywności od ciśnienia	94
2.5.11. Metody wyznaczania aktywności danego składnika w stopach metalicznych i żużłach metalurgicznych	94
2.5.11.1. Określanie aktywności składnika układu dwuskładnikowego w danym punkcie likwidusu diagramu fazowego (dotyczy układów dwuskładnikowych z eutektyką między dwoma stałymi roztworami granicznymi oraz z eutektyką między dwoma czystymi składnikami)	94
2.5.11.2. Określanie aktywności z pomiaru siły elektromotorycznej ogniwa	97
2.5.11.3. Określenie aktywności na podstawie prawa podziału Nernsta	98
2.5.12. Przebieg krzywych zależności aktywności Raoult'a od składu chemicznego roztworu	99
2.5.13. Wpływ rozpuszczania dodatkowych substancji na aktywność danego składnika w roztworze. Równanie Wagnera–Chipmana	101

2.5.13.1. Uwagi ogólne	101
2.5.13.2. Równanie Wagnera–Chipmana	102
2.5.14. Reguła faz Gibbsa	105
2.5.15. Równanie Clausiusa–Clapeyrona	107
2.6. Funkcje mieszania – zmiany funkcji termodynamicznych zachodzące w procesach tworzenia roztworu	108
2.6.1. Zastosowanie funkcji mieszania w termodynamice roztworów doskonałych, regularnych i rzeczywistych	111
2.6.1.1. Funkcje mieszania dla roztworów doskonałych	111
2.6.1.2. Roztwory regularne i funkcje mieszania dla tego rodzaju roztworów	113
2.7. Funkcje nadmiarowe	116
2.8. Stała równowagi. Przewidywanie kierunku reakcji chemicznej samorzutnej w warunkach izotermicznych	118
2.8.1. Prawdziwa stała równowagi	118
2.8.2. Równanie izotermi van't Hoffa	119
2.8.3. Równanie izobary van't Hoffa	121
2.8.4. Uwagi praktyczne odnośnie do zapisu przybliżonych stałych równowagi reakcji metalurgicznych	127
2.8.5. Przykłady pisania wyrażeń na stałą równowagi	129
2.8.5.1. Reakcje homogeniczne	129
2.8.5.2. Reakcje heterogeniczne	131
2.8.6. Zależność od ciśnienia standardowego potencjału chemicznego μ_i° i standardowej zmiany energii Gibbsa ΔG° oraz stałej równowagi wyrażonej za pomocą aktywności K_a	134
2.9. Sposoby przewidywania wpływu zmian parametrów intensywnych na zmianę położenia stanu równowagi układu (reguła Le Chateliera)	136
2.9.1. Termodynamiczne uzasadnienie reguły Le Chateliera	137
2.9.2. Praktyczne zastosowanie prawa przesunięć równowagi	138
2.9.2.1. Wpływ temperatury	138
2.9.2.2. Wpływ ciśnienia	139
2.9.2.3. Wpływ stężenia	139
Literatura do rozdziału 2	140
3. Żużle metalurgiczne	142
3.1. Rola i właściwości żużli	142
3.2. Teorie budowy ciekłych żużli	143
3.2.1. Teoria cząsteczkowa	143
3.2.2. Teoria jonowa	144
3.2.3. Dowody przemawiające za słusznością teorii o jonowej strukturze ciekłych żużli	145
3.2.4. Podział tlenków na zasadowe, kwasowe i amfoteryczne rozpatrywany w świetle teorii jonowej. Zasadowość żużli	146
3.2.5. Zastosowanie krystalochemicznej charakterystyki kationu (wartości jego promienia i ładunku) do określenia charakteru odpowiadającego mu tlenku	148
3.2.6. Struktura anionów krzemianowych występujących w ciekłych żużlach	151

3.2.7. Obliczanie aktywności składników żużli krzemianowych (teorie Tiemkina i Flooda)	154
3.2.7.1. Teoria Tiemkina	154
3.2.7.2. Ułamki jonowe Flooda (tzw. ułamki równoważne elektrostatycznie)	156
3.2.7.3. Interpretacja reakcji żużel–metal oparta na teorii jonowej żużli	162
3.3. Podsumowanie teorii budowy żużli	164
3.4. Właściwości fizyczne żużli	164
3.4.1. Lepkość żużli	165
3.4.2. Napięcie powierzchniowe żużli	168
3.4.3. Dyfuzja w ciekłych żużlach	169
3.4.4. Przewodność elektryczna i termiczna żużli	171
3.4.4.1. Przewodność elektryczna	171
3.4.4.2. Przewodność termiczna	171
3.5. Diagramy fazowe podwójnych i potrójnych układów tlenkowych	172
3.5.1. Diagramy fazowe podwójnych układów tlenkowych	172
3.5.2. Diagramy fazowe potrójnych układów tlenkowych	175
Literatura do rozdziału 3	178
4. Kinetyka procesów	180
4.1. Kinetyka procesów metalurgicznych i odlewniczych	180
4.2. Podstawowe równania kinetyczne	183
4.2.1. Wpływ stężenia. Pojęcie rzędu reakcji	183
4.2.2. Kinetyka reakcji pierwszego rzędu	184
4.2.3. Okres połowicznej przemiany (połowkowy czas reakcji)	185
4.2.4. Kinetyka reakcji drugiego rzędu	186
4.2.5. Reakcje odwracalne	187
4.2.6. Reakcje równoległe	188
4.2.7. Reakcje następne	189
4.3. Przenoszenie pędu, ciepła i masy	190
4.3.1. Transport pędu (przepływ)	191
4.3.1.1. Przepływ laminarny. Lepkość	191
4.3.2. Przenoszenie ciepła	195
4.3.2.1. Przewodzenie ciepła	195
4.3.2.2. Konwekcyjny transport ciepła	196
4.3.2.3. Transport ciepła na drodze promieniowania	197
4.3.3. Transport masy	198
4.3.3.1. Dyfuzja cząsteczkowa	199
4.3.3.2. I prawo Ficka	199
4.3.3.3. II prawo Ficka	201
4.3.3.4. Mechanizmy dyfuzji	207
4.3.4. Konwekcja masy	210
4.4. Rodzaje kontroli szybkości reakcji heterogenicznej	211
4.4.1. Kinetyczna i dyfuzyjna kontrola szybkości reakcji	211
4.4.2. Kryteria matematyczne rodzaju kontroli szybkości procesu	212
4.5. Wpływ temperatury na szybkość reakcji chemicznych i dyfuzji	213
4.5.1. Zależność szybkości reakcji chemicznych od temperatury	213
4.5.2. Wnioski praktyczne wynikające z równania Arrheniusa	215
4.5.3. Zastosowanie równania Arrheniusa do procesów dyfuzji	215

4.6. Teoria zderzeń aktywnych	219
4.7. Teoria stanu pośredniego	220
4.8. Przykłady reakcji heterogenicznych występujących w procesach metalurgicznych	221
4.8.1. Reakcje przebiegające pomiędzy ciałem stałym a gazem	221
4.8.2. Reakcje przebiegające w układzie dwóch niemieszających się cieczy	222
4.8.3. Reakcje pomiędzy gazami katalizowane przez ciało stałe	223
4.8.4. Wpływ rodzaju (natury) granicy faz, rodzaju sieci krystalicznej ciała stałego oraz kształtu geometrycznego powierzchni granicy faz na kinetykę reakcji heterogenicznych typu ciało stałe–gaz, ciało stałe–ciecz, ciało stałe–ciało stałe	226
4.8.5. Reakcje przebiegające w układzie ciecz–gaz	227
Literatura do rozdziału 4	229
5. Rozpuszczalność gazów w żelazie i jego stopach. Procesy próżniowe	231
5.1. Rozpuszczalność gazów w żelazie i jego stopach	231
5.1.1. Prawo Sievertsa i prawo Henry'ego	231
5.1.2. Rozpuszczalność wodoru i azotu w żelazie	234
5.1.3. Rozpuszczalność tlenu w żelazie	241
5.1.4. Rozpuszczalność tlenu w stopach żelaza i zdolność odtleniająca pierwiastków	244
5.1.5. Rozpuszczalność gazów złożonych	249
5.1.6. Wtórne utlenianie stali	250
5.2. Procesy próżniowe	251
5.2.1. Podstawy teoretyczne procesów próżniowych	251
5.2.2. Termodynamika procesów próżniowych	252
5.2.3. Kinetyka procesów próżniowych	254
5.2.4. Przykłady praktycznego wykorzystania próżni w procesach metalurgicznych	255
5.2.4.1. Odgazowywanie metali w próżni	255
5.2.4.2. Rozkład termiczny pod obniżonym ciśnieniem (bez udziału substancji obcej)	259
5.2.4.3. Redukcja w próżni z zastosowaniem reduktora	260
Literatura do rozdziału 5	261
6. Zjawiska na powierzchni międzyfazowej	263
6.1. Napięcie powierzchniowe	264
6.1.1. Napięcie międzyfazowe i kąt zwilżania	265
6.1.2. Zwilżalność tlenków przez ciekły metal	267
6.2. Procesy na granicy faz masa formierska–metal	269
6.2.1. Procesy pirolizy spoiwa	270
6.2.2. Tworzenie się węgla błyszczącego	271
6.2.3. Penetracja ciekłego metalu w masę formierską	272
6.2.4. Nawęglanie i odwęglanie powierzchni odlewu	279
6.2.5. Siarka w warstwie powierzchniowej odlewu	281
6.2.6. Fosfor w warstwie powierzchniowej odlewu	282

6.2.7. Azot w warstwie powierzchniowej odlewu	283
6.3. Penetracja ciekłego metalu i żużła w głąb wyłożenia ogniotrwałego pieca	283
6.4. Praca adhezji i kohezji	284
6.5. Zależność napięcia powierzchniowego od temperatury	285
6.6. Napięcie powierzchniowe ciekłych metali	287
6.7. Napięcie powierzchniowe ciekłych żużli	290
6.8. Napięcie międzyfazowe pomiędzy ciekłym żużlem a ciekłym metalem	292
6.9. Procesy zarodkowania nowej fazy	294
6.9.1. Teoria procesów zarodkowania nowej fazy	294
6.9.2. Zarodkowanie homogeniczne	295
6.9.3. Zarodkowanie heterogeniczne	297
6.9.3.1. Procesy kondensacji, parowania i sublimacji	298
6.9.3.2. Procesy krzepnięcia i przemian fazowych w stanie stałym	299
6.10. Wtrącenia niemetaliczne	302
6.10.1. Wydzielanie się wtrąceń niemetalicznych z kąpeli metalowej	308
6.11. Adsorpcja fizyczna i chemiczna. Izotermy adsorpcji	313
6.12. Adsorpcja na powierzchni cieczy (równanie Gibbsa)	314
Literatura do rozdziału 6	315
7. Korozja gazowa metali i stopów	318
7.1. Kryteria termodynamiczne procesu korozji gazowej	318
7.2. Kinetyka korozji gazowej	320
7.2.1. Zależność szybkości korozji gazowej od temperatury	324
7.2.1.1. Teoria Wagnera utleniania metali	324
7.2.1.2. Typy tlenków metali	326
7.2.2. Tworzenie się zgorzelin wielofazowych	328
7.3. Metody ochrony przed korozją gazową	332
7.3.1. Powłoki ochronne	333
7.3.2. Atmosfery ochronne	333
7.3.3. Dobór tworzyw metalicznych do pracy w wysokiej temperaturze	334
Literatura do rozdziału 7	335
8. Rozkład termiczny ciał stałych	336
8.1. Równowaga między fazą stałą a gazową	336
8.2. Termodynamika rozkładu ciał stałych	336
8.3. Kinetyka rozkładu ciał stałych	342
8.4. Procesy suszenia w metalurgii	345
Literatura do rozdziału 8	346
9. Procesy fizykochemiczne zachodzące podczas wytapiania stopów żelaza	347
9.1. Piece do topienia	349
9.2. Produkcja żeliwa	349
9.3. Wytapianie żeliwa w żeliwiaku	350
9.3.1. Typy żeliwiaków i ich charakterystyka	350

9.3.2. Procesy fizykochemiczne zachodzące w żeliwiaku	356
9.3.2.1. Procesy spalania i zgazowywania paliwa	356
9.3.2.2. Procesy metalurgiczne	358
9.4. Problem cynku przy wytapianiu żeliwa	372
9.5. Wytapianie żeliwa w piecu obrotowym	375
9.6. Wytapianie stopów żelaza w piecu indukcyjnym	376
9.6.1. Piece indukcyjne bezrdzeniowe (tyglowe)	376
9.6.2. Piece indukcyjne rdzeniowe (kanałowe)	379
9.6.3. Procesy metalurgiczne zachodzące w piecu indukcyjnym	380
9.7. Wytwarzanie surówki w wielkim piecu	385
9.7.1. Budowa wielkiego pieca i stosowane materiały wsadowe	385
9.7.2. Wstępne przemiany fizykochemiczne	388
9.7.3. Proces powstawania CO	388
9.7.4. Redukcja tlenków żelaza w wielkim piecu	390
9.7.5. Redukcja innych tlenków w wielkim piecu	394
9.7.6. Procesy równowagowe zachodzące przy produkcji surówki w wielkim piecu	398
9.8. Wytapianie stali	405
9.8.1. Podział procesów stalowniczych	407
9.8.2. Równowaga w procesie rafinacji stali	410
9.8.2.1. Przechodzenie tlenu do kąpeli metalowej	411
9.8.2.2. Utlenianie węgla	415
9.8.2.3. Utlenianie krzemu	420
9.8.2.4. Utlenianie manganu	424
9.8.2.5. Utlenianie fosforu	427
9.8.2.6. Utlenianie chromu	431
9.8.2.7. Utlenianie innych składników	433
9.8.2.8. Usuwanie siarki w procesie stalowniczym	435
9.8.3. Wytapianie stali w elektrycznym piecu łukowym	440
9.8.3.1. Piece łukowe o nagrzewaniu pośrednim	440
9.8.3.2. Piece łukowe o nagrzewaniu bezpośrednim	441
9.8.3.3. Wytapianie stali w zasadowym elektrycznym piecu łukowym	443
9.8.4. Wytapianie stali w konwertorze	447
9.8.4.1. Podstawy procesu konwertorowego	447
9.8.4.2. Proces besemerowski	448
9.8.4.3. Proces tomasowski	452
9.8.4.4. Konwertorowy proces tlenowy	455
9.8.4.5. Procesy odfosforowania i odsiarczania w konwertorze	461
9.8.4.6. Wprowadzanie pierwiastków stopowych do stali	462
9.8.5. Alternatywne metody produkcji stali	464
9.8.5.1. Proces bezpośredniej redukcji żelaza	465
9.8.5.2. Proces bezpośredniego wytapiania	468
Literatura do rozdziału 9	469
10. Procesy fizykochemiczne zachodzące podczas obróbki pozapiecowej stopów żelaza	471
10.1. Obróbka pozapiecowa ciekłego żeliwa	471
10.1.1. Odsiarczanie i nawęglanie żeliwa	471
10.1.2. Proces modyfikacji żeliwa	472

10.1.3. Proces sferoidyzacji i wermikularyzacji	476
10.2. Pozapiecowa obróbka stali	482
10.2.1. Podstawy teoretyczne procesów obróbki pozapiecowej stali	485
10.2.2. Procesy obróbki pozapiecowej prowadzone pod ciśnieniem atmosferycznym	488
10.2.2.1. Piec kadziowy (piecokadź)	488
10.2.2.2. Proces AOD	491
10.2.3. Procesy obróbki pozapiecowej prowadzone pod obniżonym ciśnieniem	493
10.2.3.1. Odgazowanie w komorze próżniowej	494
10.2.3.2. Odgazowywanie cyrkulacyjne	499
10.2.3.3. Rafinacja wtórna	501
10.3. Odlewanie stali	504
10.3.1. Odlewanie stali do wlewnic	504
10.3.2. Ciągłe odlewanie stali	506
Literatura do rozdziału 10	509
 11. Wykorzystanie programów komputerowych do obliczeń termodynamicznych w procesach metalurgicznych. Metoda CALPHAD (oprac. A. Burbelko i M. Wróbel)	 512
11.1. Wprowadzenie	512
11.2. Podstawy termodynamiki układów równowagowych	513
11.3. Rozwój metody CALPHAD	519
11.4. Oprogramowanie do obliczeń termodynamicznych	521
11.5. Przykłady obliczeń	521
11.6. Przykład praktycznych obliczeń w układzie Fe–C–Si–P–S–Mn	524
Literatura do rozdziału 11	534
 Dodatek	 535
Skorowidz	543