



دانشگاه فنی انقلاب اسلامی

ترمودینامیک



(۱)

	Leading Element(s)	Main Products
"Bulk" Ferroalloys		
FeSi, Si	Si	Ferrosilicon (all grades), crystalline silicon
FeMn, SiMn, Mn	Mn, Mn + Si, Mn + N	High-, medium-, low-carbon ferromanganese, silicon manganese, manganese metal, nitrided manganese, manganese, master alloys
FeCr, FeSiCr	Cr, Cr + Si, Cr + N	High-, medium-, low- and ultralow-carbon ferrochrome, charge chrome, ferrosilicochrome, chromium metal, nitrided ferrochrome, and master alloys

مقدمه

"Minor" Ferroalloys		
FeW	W	Ferrotungsten
FeMo	Mo	Ferromolybdenum
FeV	V	Ferrovanadium
Fe(Si)Ca, FeSi(Ba,Mg,Sr)	(Ca,Ba,Sr,Mg) + Si	Silicocalcium (calcium silicon), silicobarium, silicomagnesium, silicostrontium, complex alloys (Fe-Si-Mg-Ca; Si-Ca-Ba-Fe; Si-Ba-Sr and others)
FeNb	Nb, Nb + Ta	Ferroniobium, Ni-Nb, Nb-Ta-Fe; Nb-Ta-Al-Mn-Si-Ti; Nb-Ta-Al
FeTi	Ti	Ferrotitanium, Fe-Si-Ti, Ti-Cr-Al, Ti-Al-Cr-Fe, Ti-Ni
FeB, FeBAl	B, B + Al	Ferroboron, ferroboral and alloys with boron (Ni-B, Cr-V, greynal)
FeAl, FeSiAl	Al, Al + Si	Silico-aluminum, ferro-aluminum, ferrosilicoaluminum, Fe-Al-Mn-Si, Fe-Mn-Al
FeSi-REM	Rare earth metals (sum of REM)	REM-Si; REM-Si-Fe, REM-Al-Si
FeSiZr, FeAlZr	Zr	Ferrosilicon-zirconium, ferroaluminum-zirconium
FeNi, FeCo	Ni, Co, Ni+Co	Ferronickel, ferrocobalt

(۲)



موارد استفاده فروآلیاژها

تولید ترکیبات به
عنوان ماده اولیه
برای پوشش‌های
محافظتی

ساخت الکترودهای
جوشکاری

اصلاح چدن

ساخت فولاد برای
اکسیداسیون و
آلیاژسازی فولادها

عوامل موثر بر کیفیت فروآلیاژها

اجزا غیر فلزی و
سرباره و گازها

شرایط سطح

چگالی

اندازه

ترکیب شیمیایی



طبقه‌بندی فرآیندهای فروآلیاژ براساس نوع کاهش دهنده

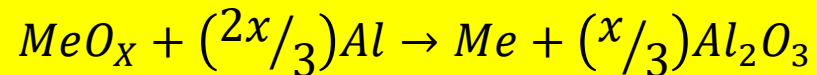
فرآیند Carbothermal

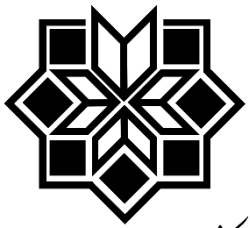


فرآیند Silicothermal



فرآیند Aluminothermal



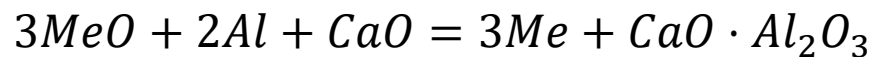
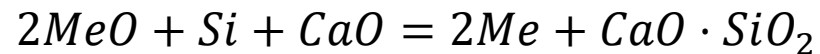
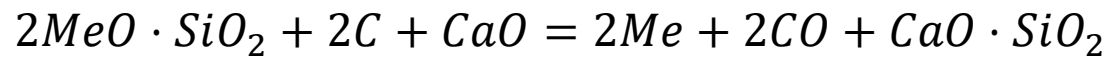


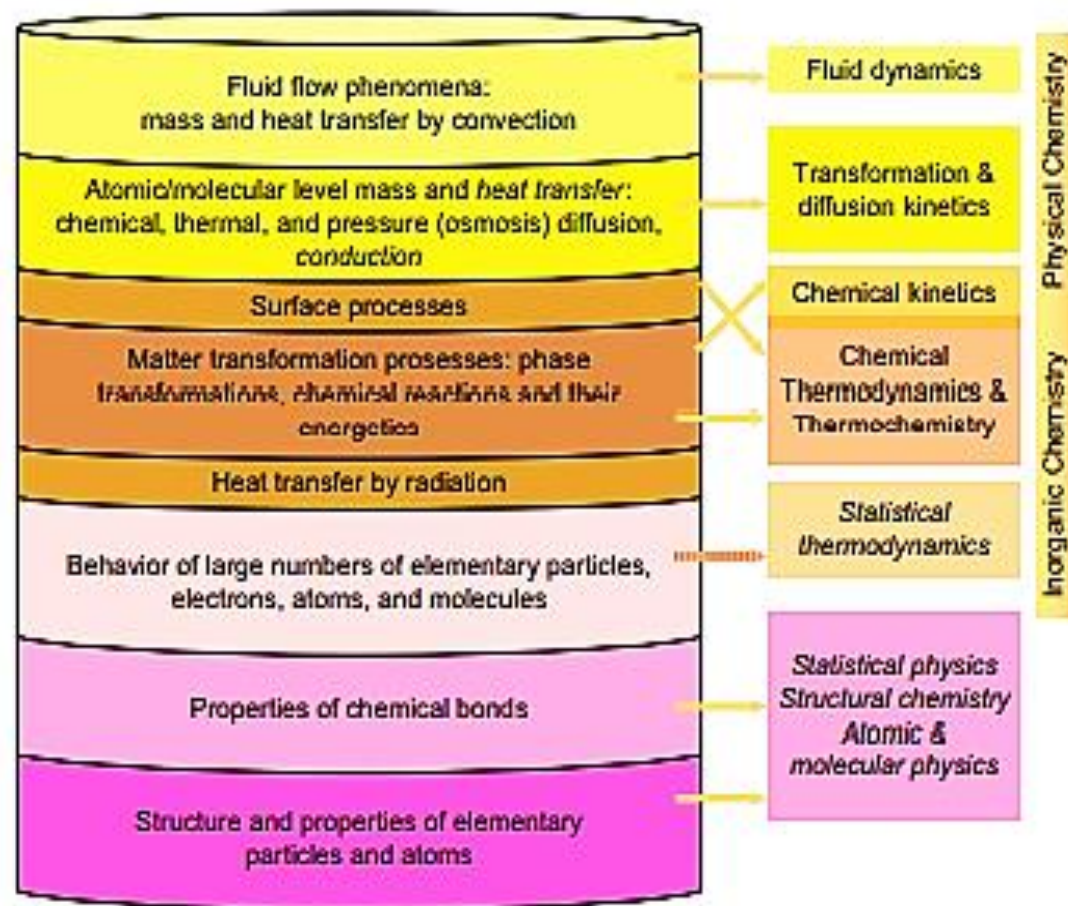
طبقه‌بندی فرآیندهای فروآلیاژ براساس ویژگی‌های فنی

□ فرآیند Batch و Continuous

□ فرآیند Slag و Slag-less

□ فرآیند Flux و Flux-less





فرآیندهای تولید مواد

Transformation Phenomena	
Matter	Energy
Chemical reaction and phase transitions	Heat release/absorption in matter (phase) transformations
Phase state change: melting/solidification, evaporation/condensation	Energy conversion in mechanical processes
Dissolution/precipitation	Energy transformation in electromagnetic processes (joule heating, induction heating, reactive losses)
Surface processes: adsorption/desorption	
Transportation Phenomena	
Matter	Energy (Heat)
Fluid flow transport (convection)	Convective transport with fluid flow
Diffusion	Thermal and electrical conduction
Osmotic phenomena	Electromagnetic radiation
Flow in porous media	

طبقه‌بندی کلی فرآیندهای عمومی در تولید فرآیندها



ترمودینامیک فرآیندهای پیرومتالورژی

➤ تعاریف ترمودینامیکی به طور کلی :

(۱) U (internal energy) : $dU = -PdV + TdS$

(۲) H (enthalpy) : $dH = TdS + VdP$

(۳) F (Helmholtz energy) : $dF = -PdV - SdT$

(۴) G (Gibbs energy) : $dG = VdP + SdT$

(۵)
$$P = -\left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_S = -\left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_T; \quad T = \left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_V = \left.\frac{\partial H}{\partial S}\right|_P;$$

$$V = \left.\frac{\partial H}{\partial P}\right|_S = \left.\frac{\partial G}{\partial P}\right|_T; \quad S = -\left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_V = -\left.\frac{\partial G}{\partial T}\right|_P$$



$$(۶) \quad C_P = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_P; \quad C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V$$

$$(۷) \quad C_P(T) = A + BT + CT^{-2} + DT^2 + ET^3 + \dots,$$

$$(۸) \quad H(T) = H_{298}^0 + \sum_{phase} \int_{T_{1,phase}}^{T_{2,phase}} C_P^{phase}(T) dT + \sum_{phase} (\Delta H_{phase})$$

$$S(T) = S_{298}^0 + \sum_{phase} \int_{T_{1,phase}}^{T_{2,phase}} \frac{C_P^{phase}(T)}{T} dT + \sum_{phase} \left(\frac{\Delta H_{phase}}{T_{phase}} \right)$$



$$(۹) \quad C_P(T)_{Cr} = 26.906 - 3.784 \cdot 10^{-3} \cdot T - 278500 \cdot T^{-2} + 8.86 \cdot 10^{-3} \cdot T^2$$

$$(۱۰) \quad C_P(T)_{Cr} = 26.911 - 3.79 \cdot 10^{-3} \cdot T - 278010 \cdot T^{-2} + 8.863 \cdot 10^{-3} \cdot T^2$$

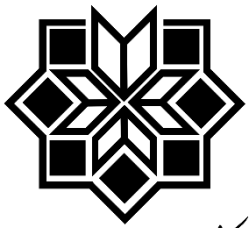
$$(۱۱) \quad G(T) = H(T) - T \cdot S(T)$$

$$(۱۲) \quad \mu_i = \bar{G}_i = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{n_j, T, P}$$



روابط شماتیک انرژی آزاد گیبس و سایر پارامترهای ترمودینامیکی با برخی از نیروهای محرک مهم فرآیندهای مختلف

Type of Process	Driving Force	Remarks
Chemical reactions, phase transformations	$\partial G / \partial \xi _{T,P} < 0$	Change of Gibbs energy with extent of the reaction or transformation progress (ξ)
Species diffusion (molecular/atomic)	$\nabla(\partial G / \partial n_i)_{n_j,T,P} \neq 0$	Gradient of partial Gibbs energy (chemical potential) in space and time
Species diffusion and migration (ionic/charged)	$Z \nabla E \neq 0$	Electric field gradient acting on Z-charged species
Surface flow of species	$\nabla \sigma \neq 0$	Nonzero surface energy gradient
Fluid mass flow	$\nabla P \neq 0$	Nonzero pressure gradient, causing velocity $\mathbf{u}$
Heat conduction	$\nabla T \neq 0$	Nonzero temperature gradient
Heat convection	$\mathbf{u} \rho C_p T \neq 0$	Heat flux with fluid at non-zero velocity
Heat radiation	$\Delta T \neq 0$	Nonzero temperature difference between points



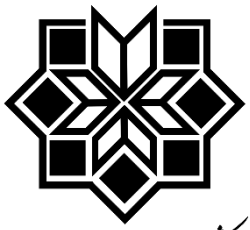
➤ ترمودینامیک محلول‌ها

$$(۱۳) \quad dG = 0 \rightarrow VdP + SdT + \sum_i n_i d\mu_i = 0.$$

$$(۱۴) \quad X_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^k n_j}$$

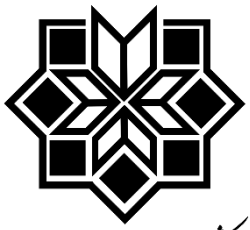
$$(۱۵) \quad G^m = \sum_j X_j G_j^0 + RT \sum_j X_j \ln X_j + \Delta G^{xs}$$

$$\Delta G^m = RT \sum_j X_j \ln X_j + \Delta G^{xs} = \Delta H^m - T \Delta S^m$$



$$(۱۶) \quad \mu_i = \left(\frac{\partial G_m}{\partial n_i} \right)_{n_j} = G_m + (1 - X_i) \left(\frac{\partial G_m}{\partial X_i} \right)_{X_j/X_k} - \sum_{j \neq i}^{K-1} X_j \left(\frac{\partial G_m}{\partial X_j} \right)_{X_j/X_k}$$

$$(۱۷) \quad a_i(X_i) = \exp \left(\frac{\mu_i(X_i) - \mu_i^0}{RT} \right); \quad \mu_i(X_i) = \mu_i^0 + RT \ln(a_i(X_i)).$$

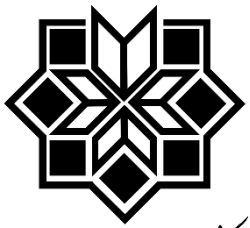


$$(۱۸) \quad a_i(X_i) = P_i(X_i) / P_i^0$$

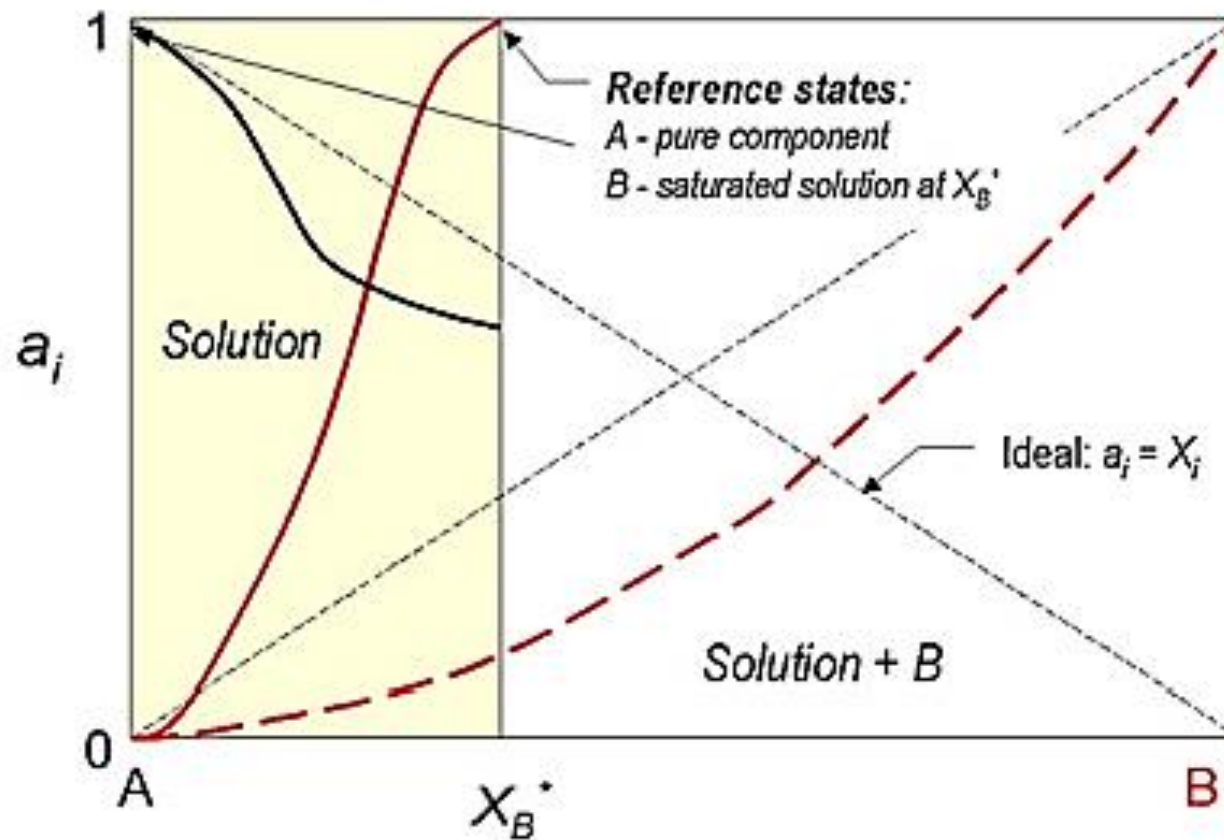
$$(۱۹) \quad \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right)_{P, x_i} = - \frac{\bar{H}_i - \bar{H}_i^0}{RT^2}$$

$$(۲۰) \quad \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial P} \right)_{T, x_i} = \frac{\bar{V}_i - \bar{V}_i^0}{RT}$$

$$(۲۱) \quad \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial x_i} \right)_{T, P, x_j/x_k (j, k \neq i)} > 0.$$



اکتیویته و حالت‌های مرجع در سیستم A-B با حلالیت محدود



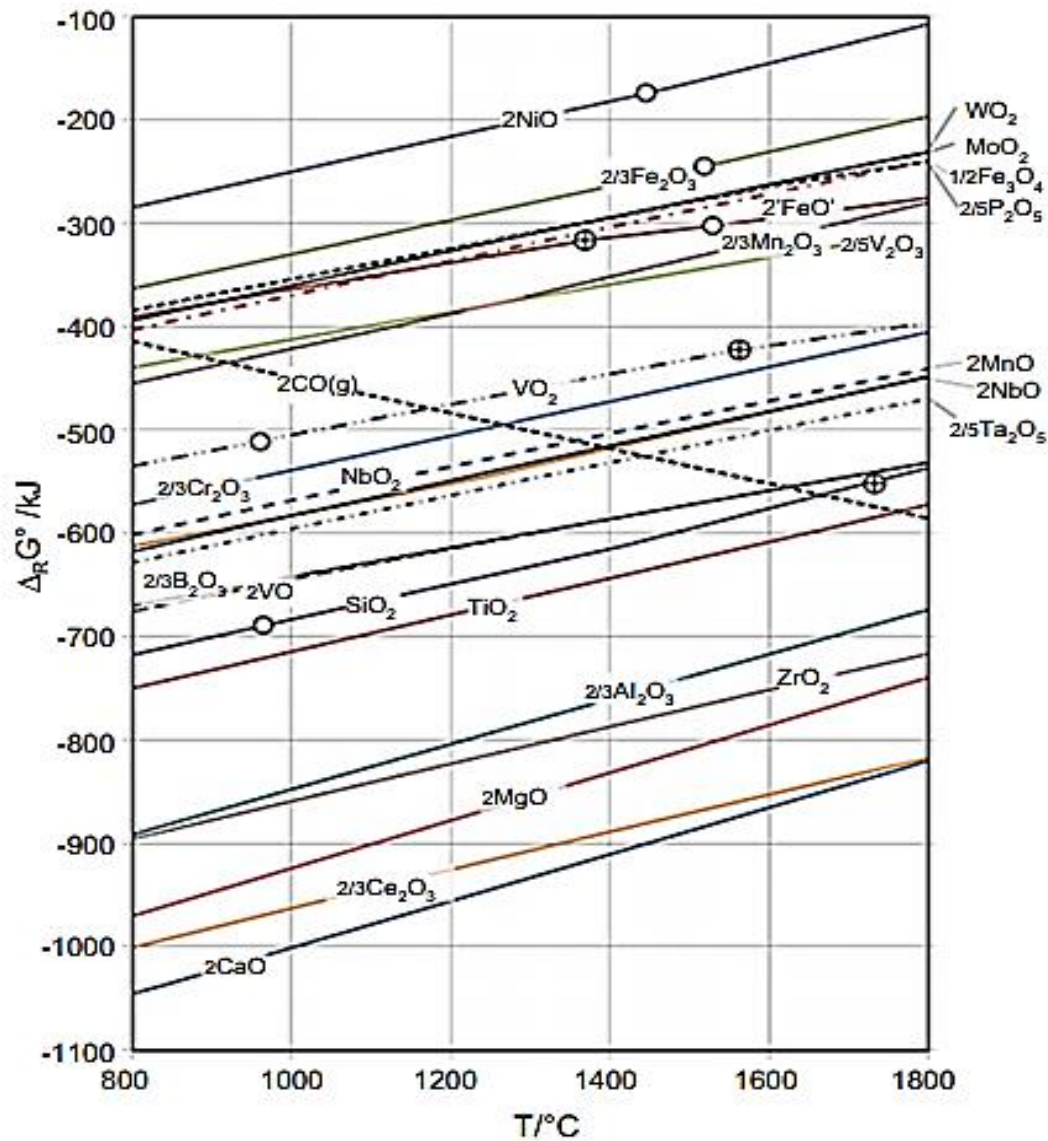
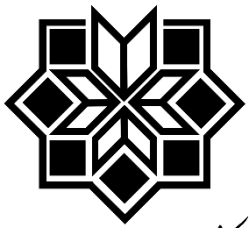


➤ ترمودینامیک واکنش‌های شیمیایی

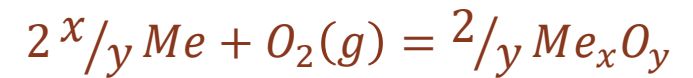


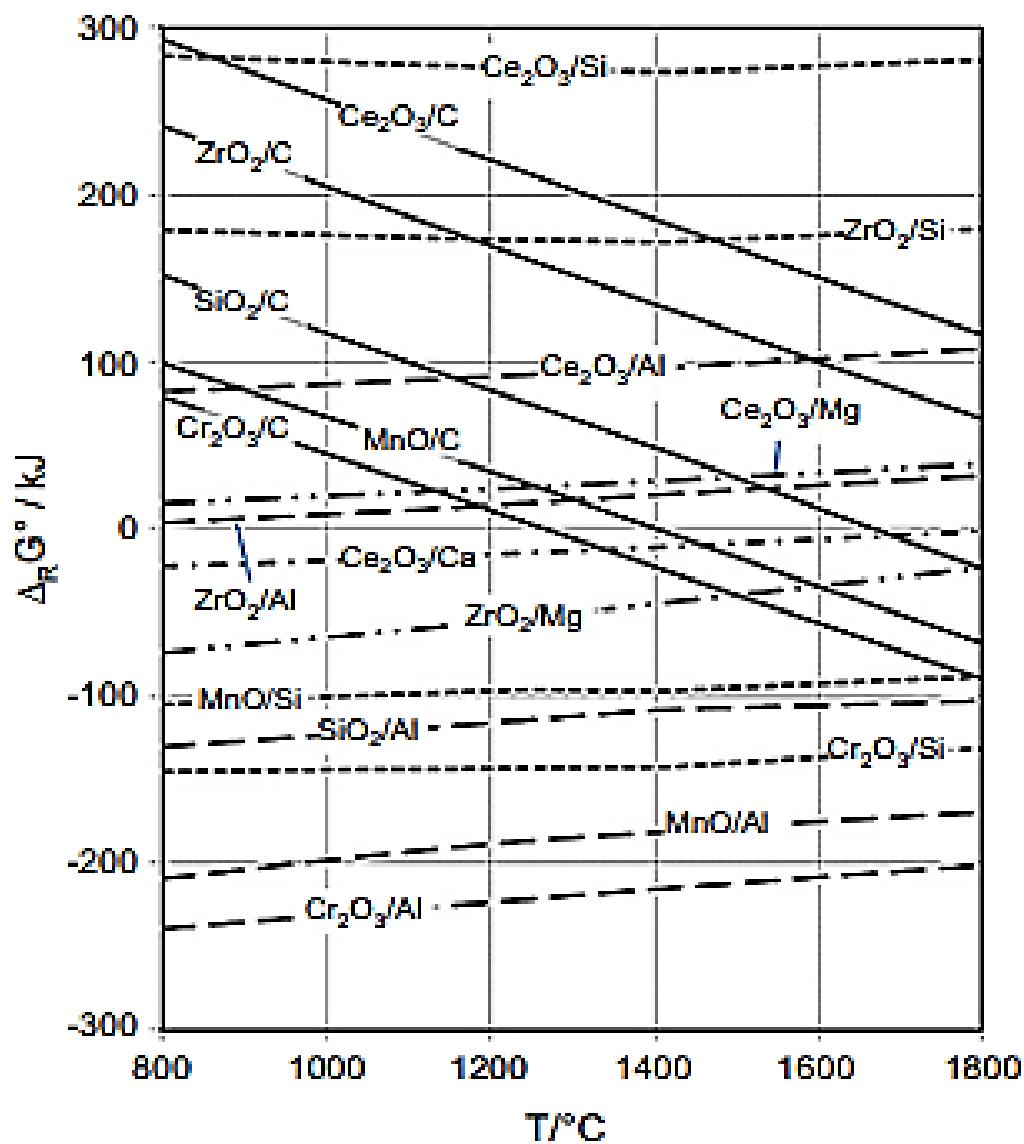
$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{reac}} &= \sum_{\text{products}} v_i \mu_i - \sum_{\text{reagents}} v_j \mu_j \\ &= \left(\sum_{\text{products}} v_i \mu_i^\circ - \sum_{\text{reagents}} v_j \mu_j^\circ \right) + RT \left(\sum_{\text{products}} v_i \ln a_i - \sum_{\text{reagents}} v_j \ln a_j \right),\end{aligned}$$

$$\Delta G_{\text{reac}} = \Delta G_{\text{reac}}^0 + RT \ln \left(\frac{\prod_{\text{products}} a_i^{v_i}}{\prod_{\text{reagents}} a_j^{v_j}} \right) = \Delta G_{\text{reac}}^0 + RT \ln K_P.$$



نمودار الینگهام (ΔG) برای برخی
از اکسیدها مربوط به واکنش نوع

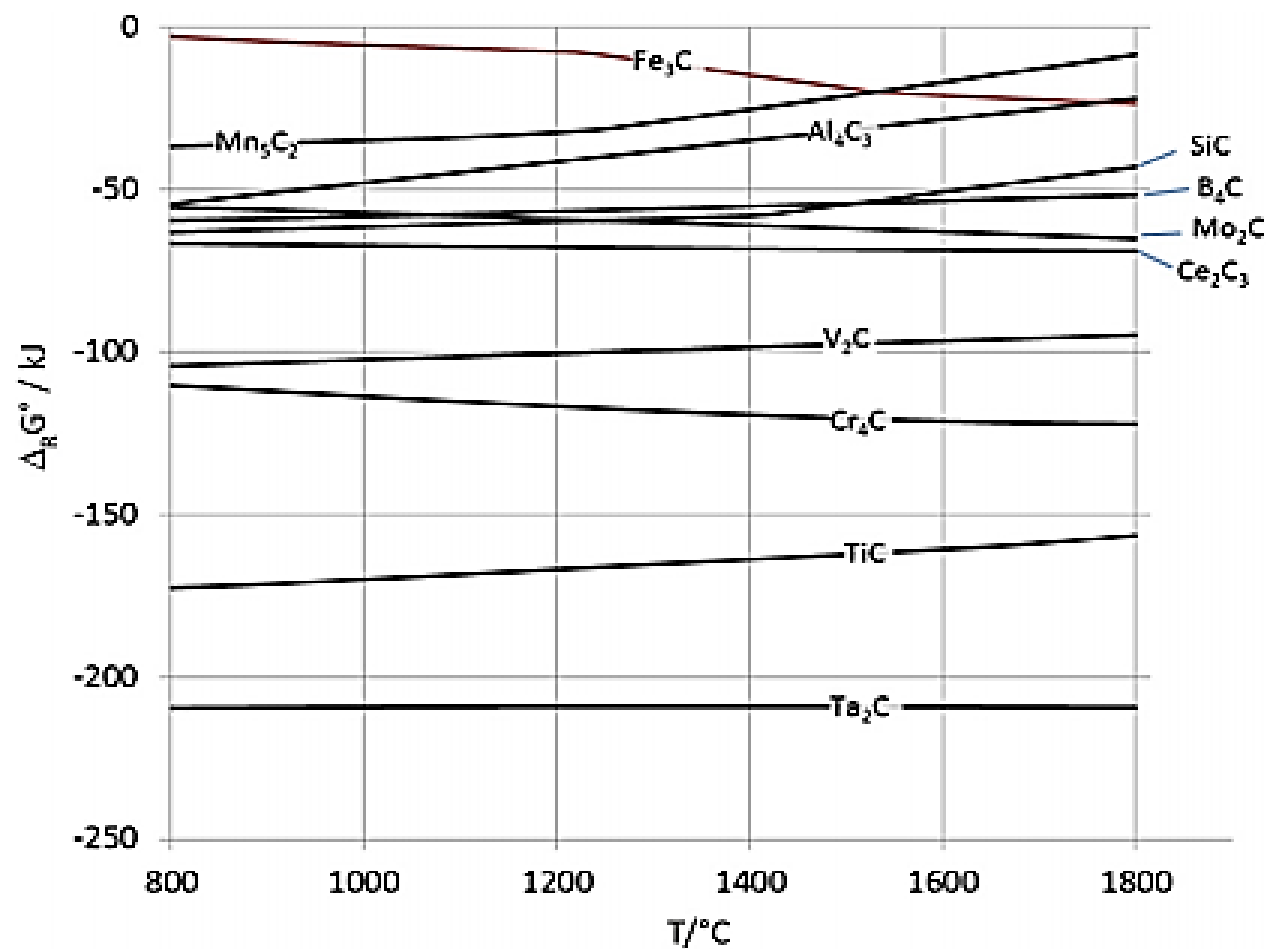




مقایسه انرژی آزاد استاندارد گیبس
در واکنش‌های احیا برخی اکسیدها
توسط C ، Si ، Al در هر مول

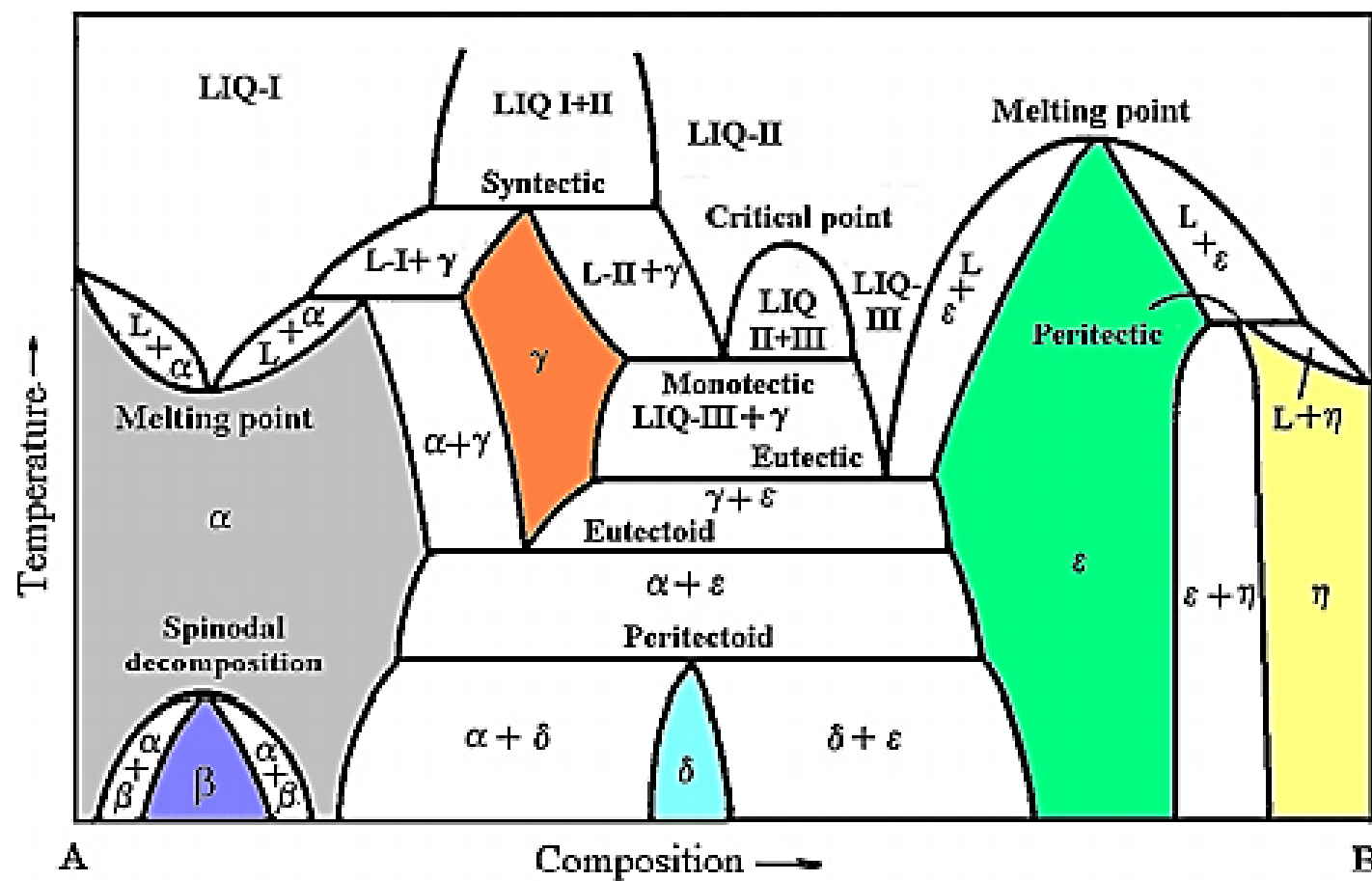


برخی از انرژی‌های استاندارد گیبس برای تشکیل کاربیدهای فلزی





نمودارهای تعادل فازی



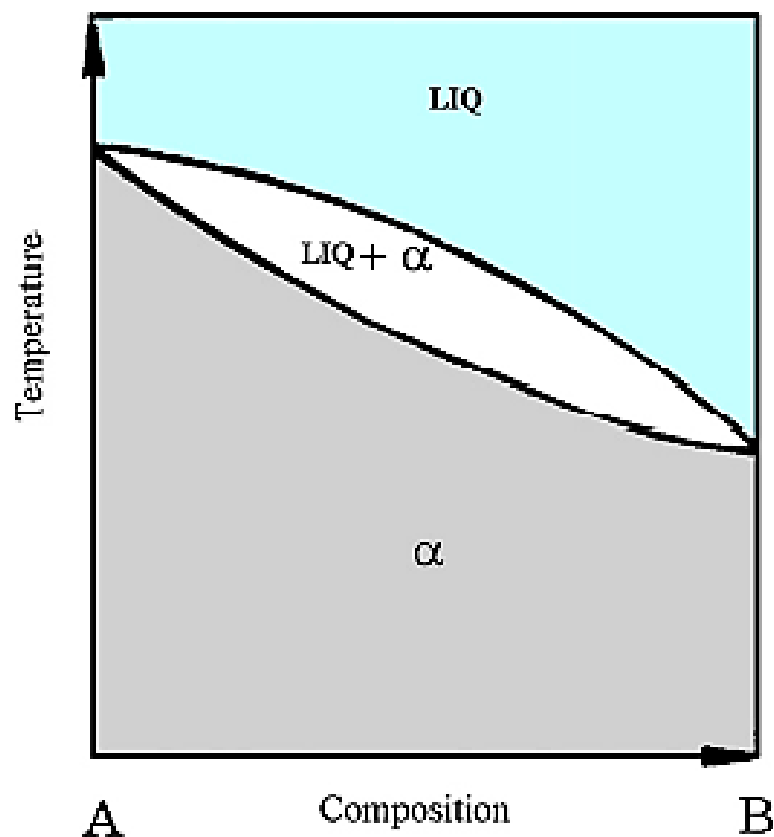


طبقه بندی کلی تحولات فازهای مختلف

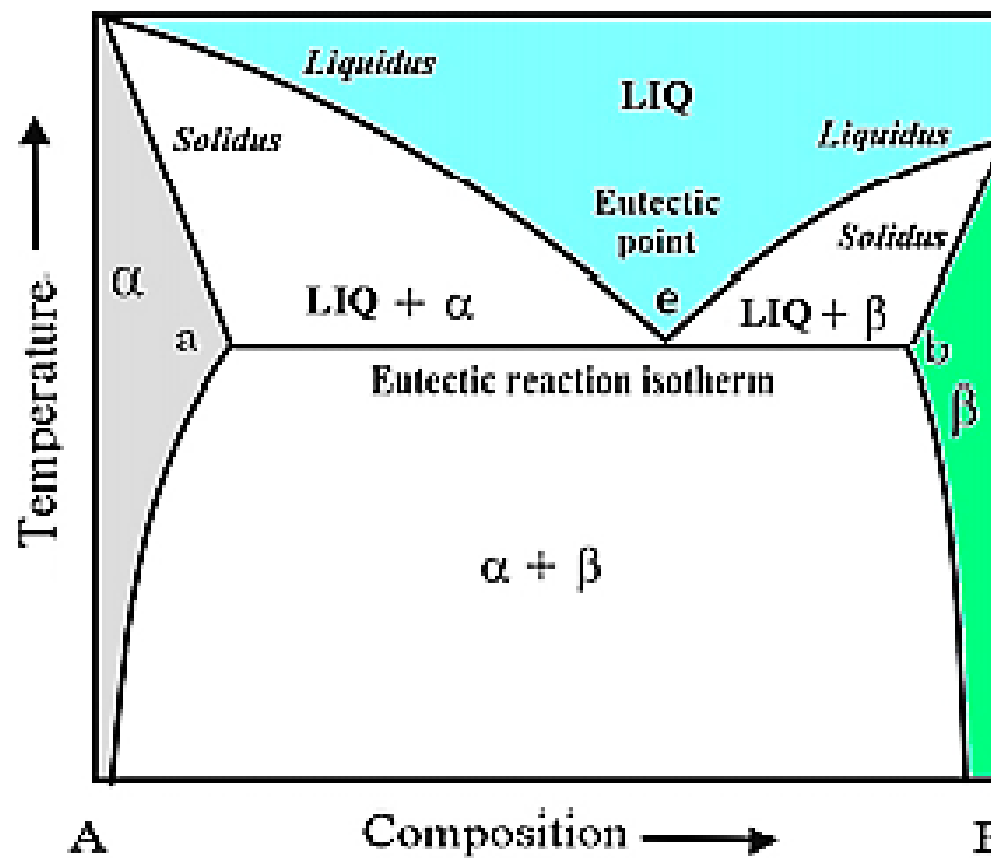
Name	Reaction Type (Examples in Fig. 3.10)
Eutectic Type	
Eutectic	$L_{III} \leftrightarrow \gamma + \epsilon$
Eutectoid	$\gamma \leftrightarrow \alpha + \epsilon$
Monotectic	$L_{II} \leftrightarrow \gamma + L_{III}$
Monotectoid	$\gamma \leftrightarrow \gamma_1 + \beta$ (not shown in Fig. 3.10)
Catatectic	$\gamma \leftrightarrow L_I + \beta$ (not shown in Fig. 3.10)
Peritectic Type	
Peritectic	$L_I + \gamma \leftrightarrow \alpha; L + \epsilon \leftrightarrow \eta$
Peritectoid	$\alpha + \epsilon \leftrightarrow \delta$
Syntectic	$L_I + L_{II} \leftrightarrow \gamma$
Other	
Spinodal decomposition	$\alpha \leftrightarrow \beta + \alpha_I/\alpha_{II}$
Critical point	$L_I + L_{II} \leftrightarrow L; L_{III} + L_{II} \leftrightarrow L$



نمودار فاز تعادل با حلالیت کامل در حالت جامد و مایع



نمودار فاز تعادل یوتکتیک با دو محلول جامد





نمودار فاز تعادل یوتکتوئید با سه محلول جامد

