

Рис. 3. Расчетные распределения по толщине прокатываемой полосы среднеинтегральных по длине соответствующих линий тока приведенных значений основных компонент напряженного состояния (а) и скоростей перемещения (б) пластически формоизменяемого металла

пластического формоизменения металла является в этом случае вполне обоснованным и в количественном, и в качественном отношениях.

**Выводы.** Выполненный на основе численной интерпретации метода полей линий скольжения двухмерный анализ механизма формирования напряженного, деформированного и кинематического состояний металла при горячей прокатке особо тонких ( $l_d/h_{cp} > 6$ ) полос позволил установить, что степени неоднородности и распределений по толщине нормальных осевых напряжений  $\sigma_y$  и осевой составляющей скорости  $V_x$  пластического течения не превышают 8 %, в то время как относительное изменение нормальных осевых напряжений  $\sigma_x$ , обусловленное дополнительным влиянием касательных компонент девиатора напряжения  $\tau_{xy}$  является значимым и может достигать 25 % и более. Значительным в этом случае является влияние характера распределения граничных условий по длине зоны пластического формоизменения металла.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Коновалов Ю.В. – В кн.: Справочник прокатчика. Производство горячекатаных листов и полос: В 2-х кн. Кн. 1. – М.: Теплотехник, 2008. – 640 с.
2. Хилл Р. Математическая теория пластичности. – М.: Гостехтеорлитиздат, 1956. – 407 с.
3. Томленов А.Д. Теория пластического формоизменения металлов. – М.: Металлургия, 1972. – 408 с.
4. Соколовский В.В. Теория пластичности. – М.: Высшая Школа, 1968. – 608 с.
5. Потапкин В.Ф. – В кн.: Удосконалення процесів та обладнання обробки тиском в металургії і машинобудуванні. – Краматорськ: ДДМА. 2002. С. 145 – 165.

© 2012 г. А.В. Сатонин, С.С. Настоящая,  
В.А. Переходченко  
Поступила 26 сентября 2011 г.

УДК 669.781:536.7

**В.И. Бердников, Ю.А. Гудим**

ООО «Технология металлов»  
Южно-Уральский государственный университет

### АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОНДЕНСИРОВАННЫХ КАРБИДОВ

Выплавка ферросплавов углеродотермическим методом непременно сопровождается образованием в металлической ванне карбидных химических соединений типа  $Me_m C_l$ , где  $Me$  и  $C$  – символы соответствующего металлического элемента и углерода;  $m, l$  – стехиометрические коэффициенты.

Изучение таких процессов методом многокомпонентного термодинамического анализа [1] требует обязательного учета термодинамического равновесия между

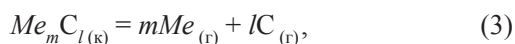
металлической и газовой фазами в соответствии с химическими реакциями

$$Me_m C_{l(k)} = Me_m C_{l(r)}; \quad (1)$$

$$Me_m C_{l(r)} = mMe_{(r)} + lC_{(r)}. \quad (2)$$

Здесь и далее индексы «к» и «г» – символы конденсированного и газообразного состояния компонента.

Газообразные карбиды в металлургических процессах образуются в крайне малых количествах, и их свойства до сих пор малоизучены. Достоверные термодинамические данные установлены [2, 3] только для газообразного карбида кремния. Поэтому в расчетной практике обычно учитывают только суммарный результат реакций (1) и (2), то есть реакцию



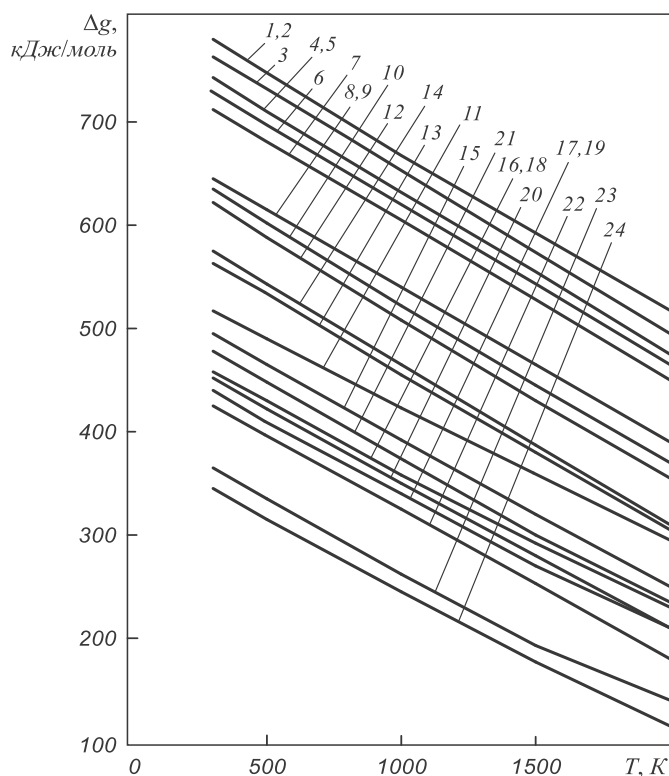
именуемую реакцией атомизации [4] или реакцией паробразования карбидов.

Изменение энергии Гиббса  $\Delta G$  при прохождении реакции (3) может быть наиболее точно рассчитано по методу [2–4] с использованием зависимостей

$$\Delta_r G(T) = \Delta_r H(0) - T\Delta_r \Phi(T), \quad (4)$$

где  $\Delta_r H(0) = \Delta_r H(298,15) - \Delta_r [H(298,15) - H(0)]$ ;  $\Delta_r \Phi(T) = (k_0 + k_1 \ln z + k_2/z^2 + k_3/z + k_4 z + k_5 z^2 + k_6 z^3)_r$ ;  $z = 10^{-4} T$ ;  $\Delta H$  – изменение энтальпии;  $r$  – указатель суммирования по членам уравнения (3);  $\Delta \Phi$  – изменение приведенного термодинамического потенциала;  $T$  – абсолютная температура;  $k_i$  – коэффициенты аппроксимирующего семичленного полинома специального типа.

Таким образом, для вычисления величины  $\Delta G$  необходима справочная информация по трем параметрам для каждого компонента химической реакции:



Температурная зависимость энергии атомизации карбидов  $\Delta g = f(T)$ :

1 – 24 – номер компонента в табл. 1

$\Phi$ ,  $H(298,15)$  и  $H(298,15) - H(0)$ . А целью получения численных значений  $\Delta G$  одного порядка для всех карбидов далее используется следующая приведенная характеристика:

$$\Delta g = \frac{\Delta G}{m+l} = \frac{\Delta G}{n}, \quad (5)$$

то есть изменение энергии Гиббса, отнесенное к числу атомов  $n$ , содержащихся в карбидном соединении.

В табл. 1 приведены расчетные величины параметра  $\Delta g$  для 24 карбидных соединений, содержащихся в базе данных Terra [3]. Карбидные соединения расположены в табл. 1 в порядке убывания температур их кипения ( $T_{\text{кип}}$ ), при которых величина  $\Delta g$  принимает нулевое значение. Пять расчетных температур выбраны в области 298,15 – 2000 К, то есть в «металлургическом» диапазоне температур.

В целом, описанный выше метод приведенных термодинамических потенциалов гарантирует высокую точность определения величины  $\Delta g$ , однако он является не очень удобным для выполнения как ручных, так и машинных расчетов. Дело в том, что искомые функции  $\Delta g = f(T)$ , имеющие также форму полиномов специального типа, в полном интервале температур состоят из двух – четырех «отрезков», причем разной длины для различных карбидов, и не всегда хорошо «стыкующихся» на своих границах. Поэтому для оперативного и наглядного анализа термодинамических свойств карбидов желательно получить более простые и однотипные расчетные функции  $\Delta g = f(T)$  для всего рабочего диапазона температур.

Обычно применяемые для этой цели линейные аппроксимации типа  $\Delta G = A + BT$  не решают проблему, ввиду значительной потери точности. Следовательно, нужно использовать, как минимум, квадратичные зависимости типа  $\Delta g = a + bT + cT^2$ . Определение коэффициентов  $a$ ,  $b$ ,  $c$  в этих зависимостях методом наименьших квадратов приведет к утрате их физического смысла. Целесообразней будет определять их интерполяционным методом по трем узловым точкам, например, при температурах 298,15, 1000 и 2000 К. В этом случае в качестве коэффициентов  $a$  будут использоваться «стандартные» значения  $\Delta g_{298,15}$ , коэффициенты  $b$  получат смысл первых производных величины  $\Delta g$  в начальной точке  $T = 298,15$  К, а коэффициенты  $c$  – вторых производных. Аналогичными будут и геометрические интерпретации коэффициентов:  $a$  – ординаты начальной точки,  $b$  – углы наклона расчетных линий в начальной точке,  $c$  – характеристики кривизны расчетных линий.

Таким образом, интерполяционные уравнения получат вид

$$\Delta g(T) = \Delta g_{298,25} + bt + ct^2, \quad (6)$$

где  $t = 10^{-3}(T - 298,15)$ .

Т а б л и ц а 1

Термодинамические характеристики атомизации конденсированных карбидов

Номер	Карбид	$\Delta g$ , кДж/моль, при $T$ , К					$T_{\text{кип}}$ , К	Коэффициенты полинома (6)		Погрешность расчета величины $\Delta g$ , кДж/моль, при $T$ , К	
		298,15	500	1000	1500	2000		$b$	$c$	500	1500
1	TaC	777,9	747,0	671,7	596,6	522,4	5796	-152,1	1,177	-0,2	0,1
2	W <sub>2</sub> C	773,8	743,0	667,5	590,4	512,7	5537	-150,0	-1,985	-0,4	-0,2
3	WC	761,9	430,6	653,9	576,3	498,4	5457	-153,3	-0,900	-0,3	0
4	NbC	745,1	713,2	634,5	556,5	479,3	5313	-158,4	1,347	0,1	-0,1
5	Nb <sub>2</sub> C	740,5	708,8	629,8	551,4	473,8	5252	-158,3	0,953	0,2	-0,2
6	HfC	729,1	697,9	621,6	546,1	471,0	5244	-154,3	1,541	-0,2	0,2
7	ZrC	716,1	684,9	607,6	530,9	454,6	5100	-155,2	0,927	0,1	0
8	Mo <sub>2</sub> C	647,9	617,1	542,1	468,8	397,2	5021	-153,2	3,459	-0,1	0
9	Mo <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	649,8	618,8	544,1	471,3	400,2	4900	-153,4	3,971	-0,2	0,2
10	TiC	636,4	603,9	525,0	447,5	371,0	4604	-160,6	2,721	-0,1	0,2
11	CaC <sub>2</sub>	515,8	489,5	425,2	361,8	295,4	4583	-128,8	-0,431	-0,3	1,4
12	VC	622,3	589,7	509,8	430,9	353,3	4539	-162,0	2,298	0	-0,1
13	B <sub>4</sub> C	565,0	533,9	457,3	381,3	306,2	4131	-154,5	1,421	0	-0,1
14	SrC	574,3	542,3	463,4	385,4	308,2	4102	-159,1	1,612	0	0
15	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	497,0	466,4	392,2	320,3	250,5	3975	-152,3	4,421	0	0,1
16	MgC <sub>2</sub>	457,5	429,5	361,5	294,8	229,1	3800	-138,6	2,586	-0,1	0,1
17	Fe <sub>3</sub> C	440,1	410,5	340,8	272,9	210,9	3784	-146,3	6,847	-0,3	-1,3
18	Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	463,9	433,6	360,5	289,7	221,0	3740	-150,6	4,660	-0,1	0,1
19	Mg <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	433,8	406,3	339,6	274,2	209,9	3681	-136,0	2,588	-0,1	0,1
20	Be <sub>2</sub> C	452,8	424,5	353,3	281,6	210,3	3660	-141,1	-0,781	0,3	-0,4
21	Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	480,7	450,5	376,0	302,8	230,6	3654	-150,8	2,244	0,1	0,1
22	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	429,5	399,1	326,1	255,4	177,8	3341	-147,1	-0,481	-0,7	3,4
23	Mn <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	379,6	350,1	278,7	209,9	142,8	3244	-147,0	4,635	0	0,3
24	Mn <sub>3</sub> C	347,4	318,2	248,0	180,2	114,2	2890	-144,8	4,607	-0,1	0,3
Средние значения и пределы доверительных интервалов											
$\Delta g_{\text{ср}}$		576,6	546,2	472,1	399,1	326,7	—	—	—	-0,1	0,2
$x_{\text{ср}}$		—	—	—	—	—	—	-150	2,1	—	—
Дисперсия $\sigma^2$								65	4,6	0,04	0,6
Среднеквадратичное отклонение $\sigma$								8	2,1	0,2	0,8
Доверительный интервал (95 %): верхний предел $\Delta g_{\text{ср}} + 2\sigma$								—	—	0,3	1,8
$x_{\text{ср}} + 2\sigma$								-134	6,3	—	—
нижний предел $\Delta g_{\text{ср}} - 2\sigma$								—	—	-0,5	-1,4
$x_{\text{ср}} - 2\sigma$								-166	-2,1	—	—

Масштабный множитель  $10^{-3}$  принят с целью более удобной записи коэффициентов  $b$  и  $c$ . Эти коэффициенты для каждого карбида рассчитываются по формулам

$$b = -2,0124\Delta g_{298,25} + 2,42481\Delta g_{1000} - 0,4124\Delta g_{2000}; \quad (7)$$

$$c = 0,83721\Delta g_{298,25} - 1,42481\Delta g_{1000} + 0,5876\Delta g_{2000}. \quad (8)$$

Численные значения коэффициентов приведены в табл. 1. Очевидно, что при температурах 298,15; 1000 и 2000 К расчетные значения  $\Delta g$  будут иметь точные значения, а при «межузловых» температурах 500 и 1500 К возникает, так называемая, интерполяционная погрешность, величину которой можно считать приемлемой, практически, для всех компонентов.

Т а б л и ц а 2

## Термодинамические характеристики атомизации конденсированных химических элементов

Номер	Элемент	$\Delta G$ , кДж/моль, при $T$ , К					$T_{\text{кип}}$ , К	Коэффициенты полинома (6)		Погрешность расчета величины $\Delta G$ , кДж/моль, при $T$ , К	
		298,15	500	1000	1500	2000		$b$	$c$	500	1500
1	W	809,2	780,8	709,5	635,1	559,3	5970	-138,7	-4,802	-0,2	-0,5
2	Ta	739,7	711,0	641,1	571,3	500,7	5796	-140,7	0,114	-0,4	0,4
3	Nb	678,5	647,9	571,6	495,8	420,9	5136	-152,9	0,887	0,2	-0,2
4	C	671,6	640,1	560,8	481,7	402,9	4611	-157,7	-0,081	0,4	-0,3
5	Mo	611,9	581,2	506,8	434,4	350,0	4912	-146,8	-4,184	-0,9	4,9
6	Hf	579,7	551,0	481,9	414,1	347,3	4973	-141,3	2,800	-0,2	0,2
7	Zr	556,9	528,1	456,9	385,9	314,3	4630	-142,4	-0,080	-0,1	0,3
8	B	521,2	491,0	415,8	341,3	267,3	4189	-150,7	0,910	0,2	-0,1
9	V	471,6	440,6	364,6	290,3	218,3	3676	-154,9	3,542	0,1	-0,3
10	Ti	429,2	399,4	319,7	254,6	190,9	3644	-167,3	15,99	3,3	3,3
11	Si	405,6	375,4	301,7	229,3	158,1	3613	-149,9	2,609	0	0,1
12	Fe	370,3	342,2	276,3	199,5	140,0	3135	-132,0	-1,968	-1,4	-9,4
13	Cr	352,9	322,0	249,0	178,9	110,2	2957	-151,8	5,375	-0,5	0,6
14	Al	289,1	261,9	197,2	140,3	85,21	2798	-138,7	11,11	0,3	1,8
15	Be	286,3	260,5	197,3	135,8	80,05	2744	-130,6	5,517	0,4	-1,5
16	Mn	245,6	215,7	147,9	85,5	34,43	2358	-149,9	15,16	-0,3	-1,8
17	Ca	144,1	121,5	68,89	21,3	-19,74	1786	-114,7	10,86	0,2	-0,6
18	Mg	112,6	89,5	34,42	-12,2	-66,67	1368	-115,7	6,060	0	5,4
Средние значения и пределы доверительных интервалов											
$\Delta G_{\text{ср}}$		459,8	431,1	361,2	293,5	227,4	—	—	—	0,1	0,1
$x_{\text{ср}}$		—	—	—	—	—	—	-143	3,9	—	—
Дисперсия $\sigma^2$								184	37	0,8	9,6
Среднеквадратичное отклонение $\sigma$								13,5	6,1	0,9	3,1
Доверительный интервал (95 %): верхний предел $\Delta G_{\text{ср}} + 2\sigma$								—	—	1,9	6,3
$x_{\text{ср}} + 2\sigma$								-116	16,1	—	—
нижний предел $\Delta G_{\text{ср}} - 2\sigma$								—	—	-1,7	-6,1
$x_{\text{ср}} - 2\sigma$								-170	-8,3	—	—

Из табл. 1 также следует, что дисперсия расчетных значений коэффициентов  $b$  и  $c$  невелика, следовательно формула (6) отражает общую закономерность поведения карбидов в процессе реакции атомизации. Но значения коэффициента  $b$  для карбида  $\text{CaC}_2$  и коэффициента  $c$  для карбида  $\text{Fe}_3\text{C}$  выходят за пределы доверительных интервалов. Приведенный на рисунке график подтверждает этот факт – угол наклона линии 11 заметно отличается от угла наклона остальных линий, а линия 17 изменяет угол наклона при температуре выше 1000 К. Наличие таких отклонений может свидетельствовать об определенных погрешностях при проведении экспериментальных определений термодинамических свойств карбидов. В частности, информация о свой-

вах карбидов  $\text{CaC}_2$  и  $\text{Fe}_3\text{C}$  основывается, главным образом, на результатах давнего исследования [7], и позже она, фактически, не перепроверялась.

Указанные особенности карбидных соединений в равной мере присущи и термодинамическим свойствам самих химических элементов, образующих эти соединения. В табл. 2 приводятся значения изменения энергии Гиббса  $\Delta g$  (или  $\Delta G$ , поскольку  $n = 1$ ) для реакций атомизации химических элементов

$$Me_{(к)} = Me_{(г)}; C_{(к)} = C_{(г)} \quad (9)$$

с использованием также базы данных [3].

Рассчитанные по формулам (7), (8) коэффициенты  $b$

и с имеют порядок величины тот же, что для карбидов, но большую величину дисперсии. Причем значительные отклонения наблюдаются для тех элементов, которые входят в состав «проблемных» карбидов, а именно:

– кальций имеет пониженную величину коэффициента  $b$ ;

– железо имеет повышенную интерполяционную погрешность при 1500 К;

– углерод имеет пониженную величину температуры кипения (для сравнения: в справочном издании [2] указано значение 4718 К, а в базах данных [8, 9] –

5100 К); для остальных химических элементов подобные различия величин  $T_{\text{кип}}$  не превышают 100 К).

Однотипная методика обработки данных для карбидов и элементов позволяет также и для химических реакций типа

$$Me_m C_{l(k)} = mMe_{(k)} + lC_{(k)}, \quad (10)$$

именуемых в работах [5, 6] реакциями фрагментации карбидов, относительно просто вычислить изменение энергии Гиббса

Т а б л и ц а 3

Термодинамические характеристики фрагментации конденсированных карбидов

Номер	Карбид	Расчетные значения $\Delta g'$ , кДж/моль, при $T$ , К					Коэффициенты полинома (6)	
		298,15	500	1000	1500	2000	$b$	$c$
1	TaC	72,25	71,70	70,76	70,39	70,60	–2,944	1,161
2	W <sub>2</sub> C	10,46	9,50	7,55	6,21	5,50	–5,029	1,243
3	WC	21,50	20,52	18,65	17,54	17,20	–5,149	1,541
4	NbC	70,05	69,46	68,32	67,65	67,45	–3,134	0,944
5	Nb <sub>2</sub> C	64,30	63,53	61,78	60,21	58,84	–3,868	0,389
6	HfC	103,50	102,50	100,20	97,96	95,83	–4,786	0,182
7	ZrC	101,90	100,90	98,76	97,16	96,06	–5,116	1,008
8	Mo <sub>2</sub> C	16,10	15,80	17,26	21,85	29,59	–2,756	6,275
9	Mo <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	14,02	13,83	15,64	20,71	29,04	–2,260	6,514
10	TiC	86,00	86,18	84,78	80,77	74,14	1,936	–5,234
11	CaC <sub>2</sub>	20,02	22,80	28,30	31,81	33,31	14,610	–3,997
12	VC	50,70	49,58	16,99	44,69	42,67	–5,684	0,568
13	B <sub>4</sub> C	13,72	13,27	12,40	11,89	11,73	–2,378	0,709
14	SrC	35,70	34,65	32,17	29,85	27,72	–5,280	0,348
15	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	16,62	17,04	18,50	20,58	23,28	1,823	1,228
16	MgC <sub>2</sub>	–27,79	–26,73	–23,89	–20,75	–17,30	5,108	0,620
17	Fe <sub>3</sub> C	–5,53	–6,77	–6,94	–2,93	5,24	–7,872	8,343
18	Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	15,39	16,02	17,89	20,22	23,02	2,912	0,922
19	Mg <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	–14,20	–13,19	–10,63	–7,96	–5,18	4,936	0,213
20	Be <sub>2</sub> C	38,08	37,59	34,83	29,84	22,65	–1,526	–4,432
21	Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	27,66	26,70	22,91	17,07	9,20	–3,919	–4,070
22	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	10,66	11,66	12,47	10,92	7,00	5,896	–4,727
23	Mn <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	6,20	7,01	6,93	3,86	–2,18	0,254	1,112
24	Mn <sub>3</sub> C	–4,70	–3,56	–3,12	–6,04	–12,33	6,991	–6,743
Средние значения и пределы доверительных интервалов								
$\Delta g''_{\text{ср}}$		30,94	30,83	30,52	30,15	29,71	–	–
$x_{\text{ср}}$		–	–	–	–	–	–0,7	0,2
Отношение $100 \cdot \Delta g'_{\text{ср}} / \Delta g_{\text{ср}}$ , %		5,4	5,6	6,5	7,6	9,1	–	–
Дисперсия $\sigma^2$						–	28	14
Среднеквадратичное отклонение $\sigma$						–	5,3	3,7
Доверительный интервал (95 %): верхний предел $x_{\text{ср}} + 2\sigma$						–	9,9	7,6
нижний предел $x_{\text{ср}} - 2\sigma$						–	–11,3	–7,2

$$\Delta g' = \Delta g - (m/n)\Delta G_{Me} - (l/n)\Delta G_C. \quad (11)$$

Результаты расчета этой характеристики (табл. 3) подтверждают ранее установленную особенность [5, 6] – изменение энергии Гиббса в реакциях фрагментации карбидов обычно не превышает 10 % от изменения ее в реакциях атомизации. Температурная зависимость  $\Delta g' = f(T)$  для отдельных карбидов не имеет определенного типа, но в среднем для всех карбидов ее можно считать не зависящей от температуры. Зафиксированные выше отклонения свойств карбидов  $\text{CaC}_2$  и  $\text{Fe}_3\text{C}$  здесь также сохраняются.

Представляет интерес сопоставить термодинамические характеристики реакций (11) с характеристиками обратных им реакций типа



именуемых реакциями образования конденсированных карбидов из простых веществ. В этом случае изменение энергии Гиббса обычно определяют по формуле  $\Delta G'' = \Delta H^\circ - \Delta S^\circ T$ , где  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  – соответственно, табличные данные изменения энтальпии и энтропии при протекании реакций (12) в стандартных условиях (при  $T = 298,15$  К). Принимая  $\Delta g'' = \Delta G''/n$ ,  $\Delta h^\circ = \Delta H^\circ/n$  и  $\Delta s^\circ = \Delta S^\circ/n$ , определим

$$\Delta g'' = \Delta h^\circ - \Delta s^\circ T. \quad (13)$$

Используя приведенные в базе данных [3] значения  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  (они в основном совпадают с данными в других справочных изданиях), получим расчетные значения  $\Delta g''$  для температур 298,15; 1000 и 2000 К среднее значение составило –30,66; –29,80 и –28,59 кДж/моль соответственно (табл. 4). Поскольку ранее при этих

Т а б л и ц а 4

**Термодинамические характеристики конденсированных карбидов  
при образовании их из простых веществ**

Номер	Карбид	$\Delta h^\circ$ , кДж/моль	$\Delta s^\circ$ , Дж/(моль·К)	Расчетные значения $\Delta g''$ , кДж/моль, при $T$ , К		
				298,15	1000	2000
1	TaC	–72,05	2,45	–71,32	–69,60	–67,16
2	W <sub>2</sub> C	–8,80	2,34	–8,10	–6,46	–4,12
3	WC	–20,30	3,12	–19,37	–17,19	–14,07
4	NbC	–70,29	3,31	–69,31	–66,98	–63,68
5	Nb <sub>2</sub> C	–64,99	3,77	–63,86	–61,22	–57,45
6	HfC	–104,18	4,97	–102,70	–99,21	–94,25
7	ZrC	–103,35	5,71	–101,65	–97,64	–91,93
8	Mo <sub>2</sub> C	–15,33	–1,03	–15,64	–16,36	–17,39
9	Mo <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	–12,80	–1,16	–13,15	–13,96	–15,12
10	TiC	–86,60	6,11	–84,78	–80,49	–74,38
11	CaC <sub>2</sub>	–19,80	–5,74	–21,51	–25,54	–31,28
12	VC	–50,94	4,72	–49,53	–46,22	–41,51
13	B <sub>4</sub> C	–12,40	0,45	–12,27	–11,95	–11,51
14	SrC	–35,95	4,03	–34,75	–31,92	–27,89
15	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	–16,40	–0,64	–16,59	–17,04	–17,67
16	MgC <sub>2</sub>	29,33	–3,28	28,36	26,05	22,77
17	Fe <sub>3</sub> C	6,28	–5,17	4,74	1,11	–4,06
18	Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	–14,60	–1,89	–15,16	–16,49	–18,37
19	Mg <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	15,90	–3,48	14,86	12,42	8,93
20	Be <sub>2</sub> C	–38,99	2,81	–38,15	–36,18	–33,37
21	Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	–29,56	5,95	–27,78	–23,60	–17,65
22	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	–10,17	–1,16	–10,52	–11,33	–12,50
23	Mn <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	–9,87	2,32	–9,18	–7,55	–5,22
24	Mn <sub>3</sub> C	1,41	0,70	1,62	2,11	2,81



температурах значения  $\Delta g'$  вычислялись точно, то сравнение значений  $\Delta g'$  с соответствующими значениями ( $-\Delta g''$ ) однозначно определяет погрешность указанного расчетного метода. Вычисленная средняя погрешность по формуле  $100 \cdot [\Delta g'_{\text{ср}} - (-\Delta g''_{\text{ср}})] / \Delta g'_{\text{ср}}$  оказалась достаточно высокой: 0,9 % при 298,15 К; 2,4 % при 1000 К и 4,0 % при 2000 К, (табл. 4). Отсюда следует, что формулу (13) корректно применять лишь для отдельных карбидов ( $\text{Nb}_2\text{C}$ ,  $\text{HfC}$ ,  $\text{VC}$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{SiC}$ ).

Однако недостаточно ясно, почему погрешность, равная в среднем 0,4 %, возникает при исходной температуре 298,15 К. По мнению И.С. Куликова [4] справочные данные  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  приводятся по существу усреднено для некоторого интервала температур. В этом случае расчетная погрешность минимизируется, но распространяется на весь исследуемый интервал, включая исходную точку.

**Выводы.** Термодинамические данные для конденсированных карбидов в диапазоне температур 298,15 – 2000 К, полученные наиболее точным методом приведенных термодинамических потенциалов, оказались недостаточно удобными в практическом применении. Поэтому используемые для аппроксимации термодинамических функций семичленные полиномы специального типа в процессе анализа были заменены трехчленными интерполяционными полиномами второго порядка. Такой прием позволил в более наглядной форме получить информацию об участии карбидов в

характерных химических реакциях и выявить возможные погрешности в экспериментальном определении их термодинамических свойств. Использование для этих целей двучленных полиномов с температурной зависимостью линейного типа не обеспечило требуемой точности расчетов в указанном диапазоне температур.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания / В.Е. Алемасов, А.Ф. Дрегаллин, А.П. Тишин, В.А. Худяков. Т. 1. – М.: ВИНТИ, 1972. – 266 с.
2. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справ. издание в 4-х томах / Под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1978 – 1983.
3. База данных «Тетра 2.9» / Б.Г. Трусков – М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2006.
4. Куликов И.С. Термическая диссоциация соединений. – М.: Металлургия, 1966. – 250 с.
5. Бердников В.И., Гудим Ю.А., Картелёва М.И. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2009. № 2. С. 21 – 27.
6. Бердников В.И., Гудим Ю.А., Картелёва М.И. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2010. № 4. С. 3 – 7.
7. Эллиот Д.Ф., Глейзер М., Рамакришна В. Термохимия сталеплавильных процессов. – М.: Металлургия, 1969. – 328 с.
8. База данных «Table 3.40» / К. Поляков. – Электронный ресурс <http://www.chemtable.com>, 2002.
9. База данных «HSCChemistry 5.1» / AnttiRoine – Pori (Finland): OutokumpuResearchOy, InformationService, 2002.

© 2012 г. В.И. Бердников, Ю.А. Гудим  
Поступила 22 ноября 2011 г.