

# РАСЧЕТНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВЫДЕЛЕНИЯ КАТИОНОВ БОРА И НАТРИЯ ИЗ РАСПЛАВЛЕННОЙ РАБОЧЕЙ И НАГРЕВАТЕЛЬНОЙ СРЕДЫ ПРИ УПРОЧНЕНИИ ВОССТАНОВЛЕННЫХ ДЕТАЛЕЙ

**БУЙЛОВ Валерий Никлоаевич**, Саратовский государственный аграрный университет имени Н.И. Вавилова

**РУДИК Феликс Яковлевич**, Саратовский государственный аграрный университет имени Н.И. Вавилова

**ЛЮЛЯКОВ Иван Викторович**, Саратовский государственный аграрный университет имени Н.И. Вавилова

**Обоснована необходимость разработки математической модели расчетно-теоретической проверки применимости рабочей и нагревательной среды для упрочнения восстановленных деталей. Предложены формулы и системы уравнений, представляющие собой такую математическую модель. Результаты расчетов по этим формулам позволили оценить и установить параметры предпочтительного режима при упрочнении восстановленных рабочих органов почвообрабатывающих агрегатов.**

**Введение.** Принятие оптимального технического решения при разработке технологического процесса восстановления и упрочнения изношенных деталей требует проведения его расчетного обоснования. В результате научных и технологических исследований были разработаны способы наплавки и электролизного борирования этих деталей для повышения их технического ресурса [1, 9, 10].

Возможность применения разработанного состава в качестве рабочей и нагревательной среды для упрочнения восстановленных почвообрабатывающих органов сельскохозяйственных агрегатов необходимо установить теоретически [10]. Для этого требуется составить математическую модель, описывающую рабочую и нагревательную среду как термодинамическую систему.

Расплавленная рабочая и нагревательная среда термодинамически рассматривается как система, состоящая из катионов бора, натрия и анионов кислорода [2, 3, 4, 6, 11]. Создание в расплавленной рабочей и нагревательной среде разности потенциалов обеспечит процесс, при котором ионы бора и натрия будут разряжаться на катоде, а ионы кислорода на аноде.

**Методика исследований.** Для количественной оценки последовательности выделения натрия и бора из разработанного боратно-натриевого расплава [7] необходимо теоретически определить электродвижущие силы поляризации электролитических ячеек и сравнить их.

В электролитических ячейках происходят реакции разложения оксида натрия и борного ангидрида.

**Результаты исследований.** Изменение энергии Гиббса при разложении оксида натрия определяется для температуры процесса борирования с учетом изменения этой энергии в стандартных условиях, а также химических потенциалов реагирующих компонентов [1, 3–7]. Необходимо учитывать также фазовые переходы, плавление веществ и их возгонку. Следовательно, это изменение опре-

деляется с учетом уравнения Вант–Гоффа следующим образом:

$$\Delta G_{1,T}^0 = \Delta G_{1,T_{cm}^0}^0 + R_y T \ln \left( \left( p_{O_2} \right)^{0.5} \cdot (\alpha_1)^{-1} \right), \quad (1)$$

где  $\Delta G_{1,T_{cm}^0}^0$  – изменение энергии Гиббса реакции разложения оксида натрия, в стандартных условиях, Дж/моль;  $T$  – температура процесса, °C;  $R_y$  – универсальная газовая постоянная, Дж/К·моль;  $p_{O_2}$  – парциальное давление кислорода, Па;  $\alpha_1$  – активность оксида натрия.

Изменение энергии Гиббса в стандартных условиях необходимо определять с учетом энталпии и энтропии реакции разложения оксида натрия (2).

$$\Delta G_{1,T_{cm}^0}^0 = \Delta H_{1,T_{cm}^0}^0 - T_{cm}^0 \Delta S_{1,T_{cm}^0}^0, \quad (2)$$

где  $T_{cm}^0$  – стандартная температура, °C;  $\Delta H_{1,T_{cm}^0}^0$  – энталпия реакции разложения оксида натрия при стандартной температуре, Дж/моль;  $\Delta S_{1,T_{cm}^0}^0$  – изменение энтропии, реакции разложения оксида натрия при стандартной температуре, Дж/(°C·моль).

Энталпия реакции разложения оксида натрия при температуре процесса определяется по формуле (3).

$$\Delta H_{1,T}^0 = \Delta H_{1,T_{cm}^0}^0 + \int_{T_{cm}^0}^T C_1^p dT \pm \Delta H_{\phi.p.1}, \quad (3)$$

где  $C_1^p$  – удельная теплоемкость реакции разложения оксида натрия при температуре процесса, Дж/(°C·моль);  $\Delta H_{\phi.p.1}$  – энталпия фазовых переходов оксида натрия (при соответствующих температурах  $T_{\phi.p.1}$ ), Дж/моль.

Энтропия реакции разложения оксида натрия при рабочей температуре определяется по формуле (4).



$$\Delta S_{1,T}^0 = \Delta S_{1,T_{cm}^0}^0 + \int_{T_{cm}^0}^T \frac{C_1^p}{T} dT \pm \frac{\Delta H_{\phi,n_1}}{T_{\phi,n_1}}. \quad (4)$$

Электродвижущая сила поляризации рассчитывается, с учетом выражений Нернста и изменения энергии Гиббса [1, 3–7], по формуле (5).

$$E_1 = \frac{\Delta G_{1,T}^0}{2F} = \frac{\Delta G_{1,T_{cm}^0}^0}{2F} + \frac{R_y T}{2F} \ln \left( \left( p_{O_2} \right)^{0.5} \cdot (\alpha_1)^{-1} \right), \quad (5)$$

где  $F$  – постоянная Фарадея, Кл/моль.

Изменение энергии Гиббса разложения борного ангидрида определяется для температуры, при которой ведется борирование, учитывая изменение этой энергии в стандартных условиях и химические потенциалы реагирующих веществ, а также возникающие фазовые переходы и возгонку. Это изменение энергии Гиббса определяется с учетом уравнения Вант–Гоффа [3, 4, 5, 6, 7, 10] по формуле (6).

$$\Delta G_{2,T}^0 = \Delta G_{2,T_{cm}^0}^0 + R_y T \ln \left( \left( p_{O_2} \right)^{1.5} \cdot (\alpha_2)^{-1} \right), \quad (6)$$

где  $\Delta G_{2,T_{cm}^0}^0$  – изменение энергии Гиббса реакции разложения борного ангидрида в стандартных условиях, Дж/моль;  $\alpha_2$  – активность борного ангидрида при рабочей температуре.

Рассчитывается изменение энергии Гиббса в стандартных условиях с учетом энталпии и энтропии реакции разложения борного ангидрида [1, 3–7] по формуле (7).

$$\Delta G_{2,T_{cm}^0}^0 = \Delta H_{2,T_{cm}^0}^0 - T_{cm}^0 \Delta S_{2,T_{cm}^0}^0, \quad (7)$$

где  $\Delta H_{2,T_{cm}^0}^0$  – энталпия реакции разложения борного ангидрида при стандартной температуре, Дж/моль;  $\Delta S_{2,T_{cm}^0}^0$  – изменение энтропии, реакции разложения борного ангидрида, при стандартной температуре, Дж/(°С·моль).

Энталпия реакции разложения борного ангидрида при температуре борирования определяется по формуле (8).

$$\Delta H_{2,T}^0 = \Delta H_{2,T_{cm}^0}^0 + \int_{T_{cm}^0}^T C_2^p dT \pm \Delta H_{\phi,n_2}, \quad (8)$$

где  $C_2^p$  – удельная теплоемкость для реакции разложения борного ангидрида, Дж/(°С·моль);  $\Delta H_{\phi,n_2}$  – энталпия фазовых переходов борного ангидрида (при соответствующих температурах  $T_{\phi,n_2}$ ), Дж/моль.

Энтропия реакции разложения борного ангидрида при рабочей температуре определяется по формуле (9).

$$\Delta S_{2,T}^0 = \Delta S_{2,T_{cm}^0}^0 + \int_{T_{cm}^0}^T \frac{C_2^p}{T} dT \pm \frac{\Delta H_{\phi,n_2}}{T_{\phi,n_2}}. \quad (9)$$

Электродвижущая сила поляризации борного ангидрида в этом случае рассчитывается, с учетом выражения для определения изменения энергии Гиббса и формулы Нернста [1, 3–7] по формуле (10).

$$E_2 = \frac{\Delta G_{2,T}^0}{6F} = \frac{\Delta G_{2,T_{cm}^0}^0}{6F} + \frac{R_y T}{2F} \ln \left( \left( p_{O_2} \right)^{0.5} \cdot (\alpha_2)^{-1} \right). \quad (10)$$

Очередность выделения бора и натрия на катоде определяется количественным сравнением величин электродвижущих сил поляризации борного ангидрида и оксида натрия (11).

$$E_1 - E_2 = \frac{3\Delta G_{1,T_{cm}^0}^0 - \Delta G_{2,T_{cm}^0}^0}{6F} + \frac{R_y T}{2F} \ln \left( \left( \alpha_2 \right)^{0.33} \cdot (\alpha_1)^{-1} \right). \quad (11)$$

Исходя из анионного и катионного состава расплавленной рабочей и нагревательной среды, энергии химических связей между ними и модели строения формулируется математическая модель. Она базируется на определении свободной энергии Гиббса [7] с использованием теории регулярных растворов, где учитывается взаимодействие катионов бора и натрия с анионом кислорода, а также их энергия и изменение энтропии.

Средняя энергия связей катионов натрия с ионами кислорода, в соответствии с правилом смешения, описывается выражением (12).

$$u_1 = \phi_1 u_{11} + \phi_2 u_{12}, \quad (12)$$

где  $u_{11}$  – энергия разрыва связей катиона натрия, окруженного катионами натрия, с анионом кислорода, Дж;  $u_{12}$  – энергия разрыва связей катиона натрия, окруженного катионами бора, с анионом кислорода, Дж;  $\phi_1$  и  $\phi_2$  – молярные доли ионов натрия и бора соответственно.

Аналогично определяется средняя энергия связей катиона бора с ионом кислорода по формуле (13).

$$u_2 = \phi_1 u_{21} + \phi_2 u_{22}, \quad (13)$$

где  $u_{21}$  – энергия разрыва связей катиона бора, окруженного катионами натрия, с анионом кислорода, Дж;  $u_{22}$  – энергия разрыва связей катиона бора, окруженного катионами бора, с анионом кислорода, Дж.

Химические связи между всеми ионами одного моля расплавленной рабочей и нагревательной среды обладают энергией, которая определяется выражением (14).

$$U^{xc} = N_A (\phi_1 u_1 + \phi_2 u_2), \quad (14)$$

где  $N_A$  – число Авогадро, моль<sup>-1</sup>.

Эта энергия зависит от взаимного расположения катионов и анионов и является суммой энергий всех катионов бора и натрия, а также кислородных анионов [1, 3–7].

В результате получаем выражение (15).

$$U^{xc} = \phi_1 U_1^{xc} + \phi_2 U_2^{xc} + \phi_1 \phi_2 Q_{cm}, \quad (15)$$

где  $U_1^{xc}$  и  $U_2^{xc}$  – энергии оксида натрия и борного ангидрида соответственно, Дж;  $Q_{cm}$  – энергия смешения, Дж.

С учетом уравнения Больцмана и формулы Стирлинга [8], энтропия системы определяется, формулой (16).

$$S^s = \phi_1 S_{1,T}^0 + \phi_2 S_{2,T}^0 - R_y (\phi_1 \ln \phi_1 + \phi_2 \ln \phi_2). \quad (16)$$



Свободная энергия Гиббса одного моля расплавленной рабочей и нагревательной среды определяется по формуле (17).

$$G_p^l = \phi G_1^{1/2,m} + \phi G_2^{1/2,m} + R_y T (\phi \ln \phi + \phi_2 \ln \phi_2) + \phi \phi Q_{cm}, \quad (17)$$

где  $G_1^{1/2,m}$  – свободная энергия, рассчитанная на 0,5 моль оксида натрия, Дж;  $G_2^{1/2,m}$  – свободная энергия, рассчитанная на 0,5 моль борного ангидрида, Дж.

Свободная энергия расплавленной рабочей и нагревательной среды состоящей из произвольного количества молей оксида натрия и борного ангидрида определяется по формуле (18).

$$G_p^n = 2 \left( n_1 G_1^{1/2,m} + n_2 G_2^{1/2,m} + R_y T (n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2) + n_1 n_2 (n_1 + n_2)^{-1} Q_{cm} \right), \quad (18)$$

где  $n_1$  и  $n_2$  – количества молей оксида натрия и борного ангидрида в составе рабочей и нагревательной среды соответственно.

Химические потенциалы оксида натрия и борного ангидрида фактически являются свободными энергиями одного моля каждого вещества в составе рабочей и нагревательной среды. Для их определения необходимо взять частные производные выражения (18) сначала по  $n_1$  (19), а затем по  $n_2$  (20).

$$\vartheta_1 = \frac{\partial G_p^n}{\partial n_1} = \vartheta_1^0 + 2R_y T \ln \phi_1 + 2(\phi_2)^2 Q_{cm}, \quad (19)$$

$$\vartheta_2 = \frac{\partial G_p^n}{\partial n_2} = \vartheta_2^0 + 2R_y T \ln \phi_2 + 2(\phi_1)^2 Q_{cm}, \quad (20)$$

где  $\vartheta_1^0$  и  $\vartheta_2^0$  – стандартные химические потенциалы оксида натрия и борного ангидрида соответственно, Дж/моль;  $\vartheta_1$  и  $\vartheta_2$  – химические потенциалы оксида натрия и борного ангидрида соответственно, Дж/моль.

Что позволяет получить выражения для определения активности оксида натрия (21) и борного ангидрида (22) при произвольной их концентрации в расплаве:

$$\alpha_1 = (\phi_1)^2 \exp \left( 2(\phi_2)^2 Q_{cm} \cdot (R_y T)^{-1} \right), \quad (21)$$

$$\alpha_2 = (\phi_2)^2 \exp \left( 2(\phi_1)^2 Q_{cm} \cdot (R_y T)^{-1} \right). \quad (22)$$

Величина энергии смешения ионов проводится с учетом теплового эффекта образования тетрабората натрия из оксидов. Энталпия этой реакции определяется для температуры борирования [1, 3–7] с учетом энталпии фазовых переходов от кристаллического до расплавленного состояния оксидов и самого тетрабората натрия при его образовании (23).

$$\Delta H^s = \Delta H_{1,T}^0 + \Delta H_{2,T}^0 - \Delta H_{\Omega,T}, \quad (23)$$

где  $\Delta H_{\Omega,T}$  – энталпия реакции тетрабората натрия при температуре борирования, Дж/моль.

$$\Delta H_{\Omega,T} = \Delta H_{\Omega,T_{cm}^0}^0 + \int_{T_{cm}^0}^T \Delta C^p dT \pm \Delta H_{\phi,p}, \quad (24)$$

где  $\Delta H_{\Omega,T_{cm}^0}^0$  – энталпия реакции тетрабората натрия при стандартной температуре, Дж/моль;  $\Delta C^p$  – суммарное изменение теплоемкостей, Дж/моль·К.

Энталпия этой реакции (учитывая  $|P\Delta V^o| << |\Delta U^{xc}|$ ) в соответствии с формулой свободной энергии Гиббса (1) определяется выражением (25).

$$\Delta H^s = \Delta U^{xc} + P\Delta V^o \approx \Delta U^{xc}, \quad (25)$$

где  $\Delta U^{xc}$  – изменение энергии химических связей, Дж;  $P$  – давление в расплавленной сплошной среде, Па;  $\Delta V^o$  – изменение объема, м<sup>3</sup>.

С учетом выражения (25) теплота смешения при образовании тетрабората натрия определяется по формуле (26).

$$Q_{cm} = 0,75 \cdot \Delta H^s. \quad (26)$$

В результате получаем формулу для определения разности электродвижущей силы поляризации соответствующих электролитических ячеек бора и натрия (27).

$$E_1 - E_2 = \frac{(3\Delta G_{1,T_{cm}^0}^0 - \Delta G_{2,T_{cm}^0}^0)}{6F} + \frac{R_y T}{F} \ln \left( (\phi_1)^{0,33} (\phi_2)^{-1} \right) + \\ + \left( 0,33(\phi_1)^2 - (\phi_2)^2 \right) \frac{Q_{cm}}{F}. \quad (27)$$

Результаты расчетов по приведенным формулам (1)–(27) сведены в таблицу.

#### Результаты расчета ЭДС поляризации при электролизе

Изменение энергии Гиббса реакции разложения		Мольная доля катионов натрия	Мольная доля катионов бора	Энергия смешения, кДж	ЭДС поляризации, В	Концентрация катионов бора, моль/м <sup>3</sup>
оксида натрия, кДж/моль	борного ангидрида, кДж/моль					
248	978	0,26	0,74	-293	1,316	$14,8 \cdot 10^3$



**Заключение.** В результате расчета выясняется, что оксид натрия устойчивее борного ангидрида ( $E_1 - E_2 > 0$ ). В случае электролиза таких расплавов при наложении на ячейку напряжения, большего напряжения разложения борного ангидрида, но меньшего напряжения разложения оксида натрия, активные атомы бора восстанавливаются из катионов на поверхности катода. Следовательно, расчетное обоснование применения предлагаемого состава, для упрочнения и восстановления деталей, подтвердило возможность его использования.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авторское свидетельство 1688981 СССР: МКИ<sup>5</sup> B22 F 7/04. Способ получения износостойкого покрытия / В.Н. Буйлов, В.А. Деев, В.К. Петряков, Н.К. Бизик, В.Г. Медянник, Е.И. Сафонов, П.П. Ткаченко. – № 4731647; заявл. 16.08.1989; опубл. 07.11.1991, Бюл. № 41.
2. Барабошкин А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. – М.: Наука, 1976. – 223 с.
3. Буйлов В.Н., Пронин С.А. Математическое моделирование тепломассообменных процессов при обработке деталей в электродной печи-ванне // Вестник Саратовского госагроуниверситета им. Н.И. Вавилова. – 2011. – № 7. – С. 46–49.
4. Буйлов В.Н., Люляков И.В. Диффузионная кинетика процесса упрочнения рабочих органов культиваторов // Защитные покрытия в машиностроении и приборостроении: материалы 2-й Всерос. науч.-практ. конф. – Пенза, 2005. – С. 39–42.
5. Ворошин Л.Г., Ляхович Л.С. Борирование стали. – М.: Металлургия, 1978. – 239 с.
6. Ериков Ю.А. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных. – 8-е изд., перераб. – М.: Высш. шк., 2010. – 559 с.

7. Кожеуров В.А. Термодинамика металлургических шлаков. – Свердловск, 1955. – 164 с.

8. Корн Г.К., Корн Т.К. Справочник по математике. – 2-е изд. – М.: Наука, 1970. – 321 с.

9. Патент 2325256 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> B 23 P 6/00. Способ восстановления лап культиваторов почвообрабатывающих машин / В.Н. Буйлов, И.В. Люляков, Н.П. Волосевич, В.М. Бойков, С.А. Пронин. – № 2006109888/02; заявл. 27.03.2006; опубл. 27.05.2008, Бюл. № 15.

10. Патент 2114184 Российская Федерация, МКП<sup>6</sup> C 21 D1/34, B 23 K 35/362. Шлак для нагрева и наплавки металлов и сплавов / В.Н. Буйлов, Б.П. Загородских, В.П. Синичкин, В.К. Петряков, В.В. Сафонов, С.А. Богатырев, А.Л. Нестеров; заявл. 12.09.97; опубл. 27.06.98, Бюл. № 18.

11. Чеботин В.Н., Перфильев М.В. Электрохимия твердых электролитов. – М.: Химия, 1978. – 315 с.

**Буйлов Валерий Николаевич**, канд. техн. наук, доцент кафедры «Техническое обеспечение АПК», Саратовский государственный аграрный университет имени Н.И. Вавилова. Россия.

**Рудик Феликс Яковлевич**, д-р техн. наук, проф. кафедры «Технологии продуктов питания», Саратовский государственный аграрный университет имени Н.И. Вавилова. Россия.

**Люляков Иван Викторович**, канд. техн. наук, доцент кафедры «Техническое обеспечение АПК», Саратовский государственный аграрный университет имени Н.И. Вавилова. Россия.

410056, г. Саратов, ул. Советская, 60.  
Тел.: (8452) 74-96-63.

**Ключевые слова:** рабочий орган; расплав; восстановление; катион; ион; математическое моделирование; упрочнение.

#### CALCULATION JUSTIFICATION OF ISOLATION OF BORON AND SODIUM CATIONS FROM MELTED WORKING AND HEATING MEDIUM DURING STRENGTHENING OF REPAIRED PARTS

**Builov Valeriy Nikolaevich**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the chair “Technical Support in AIC”, Saratov State Agrarian University named after N.I. Vavilov. Russia.

**Rudik Phelix Yakovlevich**, Doctor of Technical Sciences, Professor of the chair “Food Technology”, Saratov State Agrarian University named after N.I. Vavilov. Russia.

**Lulyakov Ivan Viktorovich**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the chair “Technical Support in AIC”, Saratov State Agrarian University named after N.I. Vavilov. Russia.

**Keywords:** working body; melt; recovery; cation; and he ; mathematical modeling; hardening.

The necessity of developing a mathematical model for theoretical and computational verification of the applicability of the working and heating medium for hardening the restored parts has been substantiated. Formulas and systems of equations representing such a mathematical model are proposed. The results of calculations using these formulas made it possible to evaluate and establish the parameters of the preferred mode when strengthening the restored working organs of tillage aggregates.

