

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт машиностроения
(наименование института полностью)

Кафедра «Сварка, обработка материалов давлением и родственные процессы»
(наименование кафедры)

15.06.01 «Машиностроение»
(код и наименование направления подготовки)
«Сварка, родственные процессы и технологии»
(направленность (профиль))

НАУЧНО-КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (ДИССЕРТАЦИЯ)

на тему: Математическое моделирование процессов при пайке в
модифицированной воздушной среде

Аспирант

Е.А. Краснопевцева

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

А. Ю. Краснопевцев

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Допустить к представлению научного доклада

Заведующий кафедрой

д.т.н., доцент В.В. Ельцов

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« _____ » _____ 2022 г.

Тольятти 2022

Содержание

Введение.....	3
1 Пайка в контролируемых средах и математическое моделирование процессов	6
1.1 Пайка в контролируемых газовых средах.....	6
1.2 Физико-химические процессы при пайке в модифицированной воздушной среде	16
1.3 Математическое моделирование в области сварки и родственных процессов	17
1.4 Задачи исследований	23
2 Математическое описание физико-химических процессов при пайке в ограниченном объеме	25
2.1 Изменение состояния газа при нагреве	25
2.2 Условия создания активной парогазовой атмосферы.....	40
2.3 Скорость испарения легкоиспаряющихся компонентов паяльной системы	45
2.4 Насыщение заготовок припоя из паровой фазы.....	49
2.5 Разработка предложений по комплексному описанию физико-химических процессов при пайке в ограниченном объеме.....	51
3 Определение зависимости качества паяных соединений от технологических факторов при пайке в парах цинка.....	54
3.1 Методика эксперимента.....	56
3.2 Вывод и анализ уравнений регрессии	58
3.3 Оптимизация технологических параметров пайки в парах цинка	67
4 Поиск активаторов для пайки высоколегированных сталей	74
4.1 Методика и результаты исследований	74
4.2 Анализ и оцифровка результатов исследований	106
Заключение	113
Список используемой литературы и используемых источников.....	114

Введение

Актуальность темы исследования. В условиях массового производства, высокотемпературная пайка с применением флюсов теряет свое лидирующее значение, так как после пайки требуется тщательная обработка готового изделия от остатков флюса. Изделия, работающие в агрессивных средах, при высоких температурах, должны быть обеспечены надежной защитой соединений от коррозии. Подобную защиту довольно сложно обеспечить при флюсовой пайке, особенно если изделие имеет большое количество соединений, находящихся преимущественно в труднодоступных местах. Производить отмывку флюсов после пайки таких изделий сложный, трудоемкий и порой просто невыполнимый процесс. Поэтому есть необходимость применения бесфлюсовой пайки, в частности пайки в контролируемой атмосфере [23].

Известные способы пайки в контролируемых газовых средах, как правило, требуют применения дорогостоящего оборудования, что оправданно только большими программами выпуска изделий. Для мелкосерийного производства наилучшим вариантом является контейнерная пайка в модифицированной воздушной среде с применением различных активаторов.

Вопросами пайки в контролируемых газовых средах занимались как отечественные, так и зарубежные ученые. Исследования проводились в разных направлениях: создание нового оборудования, использование различных газов, активаторов, в частности паров активных металлов. Этими вопросами занимались в разное время такие ученые как С.Д. Миллер (США), О. Сунао (Япония), К.А. Виттке (Германия), В.Ф. Хорунов (Украина), Р.Е. Есенберлин, А.А. Суслов, Ю.И. Березников, Ю.А. Лебедев. Исследования и разработки данных направлений проводились на кафедре пайки ТПИ (ТГУ) Б.Н. Перевезенцевым, А.Ю. Краснопевцевым, А.Л. Федоровым, О.В. Шашкиным и другими учеными. Интересным направлением явилось

получение газовой среды из воздуха (К.А. Витке, Ю.А. Лебедев, А.Ю. Краснопевцев).

В процессе проведения данного научного исследования были получены хорошие результаты применительно к углеродистым сталям. Но, тем не менее, существует необходимость проведения дальнейших исследований влияния технологических параметров пайки на основные показатели качества паяных соединений. Применительно к нержавеющей стали, при данном способе пайки, до настоящего времени не было получено соединений удовлетворительного качества. Исследования, направленные на расширение возможностей и области применения пайки в модифицированной воздушной среде продолжаются, в том числе в рамках данной работы.

В настоящее время большое внимание в различных сферах уделяется цифровизации, которая предоставляет новые возможности, в том числе в области науки и технологий. Благодаря использованию математического описания возможно более точное и долговременное сохранение информации, устранение случайных ошибок, выявление скрытых закономерностей, более быстрая адаптация технологий к конкретным условиям производства. Поэтому использование математического описания целесообразно на всех стадиях исследований, от получения первых результатов до внедрения. В настоящей работе предпринята попытка создания математических моделей физико-химических и технологических процессов, происходящих при пайке в модифицированной воздушной среде.

Объектом исследования является пайка в модифицированной воздушной среде.

Предметом исследования является математическое моделирование процессов, происходящих в модифицированной воздушной среде.

Целью данной работы является повышение качества паяных соединений и расширение области применения пайки в модифицированной воздушной среде путем математического моделирования физико-химических и технологических процессов.

Поставленная цель предполагает решение следующих задач:

- поиск зависимостей, описывающих основные физико-химические процессы при пайке в модифицированной воздушной среде, и определение возможного направления их комплексного описания;
- получение эмпирических зависимостей параметров качества соединений при пайке углеродистых сталей в парах цинка от технологических параметров и оптимизация режимов пайки;
- поиск активаторов для расширения области применения пайки в модифицированной воздушной среде и оцифровка результатов исследования изменения массы активаторов при нагреве в модифицированной воздушной среде.

Теоретико-методологическую основу исследования составили труды российских и зарубежных ученых в области бесфлюсовой пайки в контролируемых средах и математического моделирования процессов, происходящих при сварке и других родственных процессах.

Методы исследования, применяемые при выполнении научно-квалификационной работы: механические испытания, термомассометрические исследования, статистические методы обработки полученных результатов, математическое планирование многофакторного эксперимента.

Научная новизна и теоретическая значимость исследования заключается в получении зависимостей параметров качества паяных соединений от технологических факторов при пайке в парах цинка, а также новых экспериментальных результатов по изменению массы перспективных активаторов при нагреве в модифицированной воздушной среде.

Практическая значимость исследования. Полученные результаты использованы при оптимизации режимов пайки в модифицированной воздушной среде в парах цинка. Результаты исследования новых активаторов могут быть полезны для расширения области применения пайки в модифицированной воздушной среде.

1 Пайка в контролируемых средах и математическое моделирование процессов

1.1 Пайка в контролируемых газовых средах

Пайка в контролируемых газовых средах (атмосферах) производится для того, чтобы предотвратить окисление припоя и паяемого материала в процессе пайки. При нагревании металла на воздухе его поверхность открыта и подвержена различным нежелательным химическим реакциям, происходящим на поверхности, как соединяемого металла, так и на поверхности припоя. Это в свою очередь ведет к нарушению технологического процесса, ухудшению качества паяного соединения и другим непредсказуемым последствиям, т.к. атмосферу, которая образуется (находится) в зоне соединения в момент пайки невозможно проконтролировать и соответственно невозможно просчитать последствия воздействия этой атмосферы на готовое паяное соединение.

Для решения данной проблемы были разработаны способы пайки в контролируемых атмосферах.

По привычной «классической» классификации используются: восстановительные, нейтральные, контролируемые, защитные среды, вакуум. Поговорим о каждой из них.

Поскольку водород является сильным восстановителем практически для всех марок сталей, в том числе и жаропрочных сплавов, его очень активно применяют для использования в качестве восстановительной среды. Однако чистый водород очень взрывоопасен и его довольно опасно использовать в чистом виде. Поэтому применяются его смеси с азотом. Такие смеси получают путем смешивания технического азота с водородом, с последующей осушкой газовой смеси или диссоциацией аммиака. Так же хорошим восстановителем большинства металлов, как черных, так и цветных является смесь диссоциированного аммиака с азотом.

Часто используются защитные атмосферы, которые готовятся в специальных газовых установках. Такую атмосферу получают путем неполного сжигания природных газов, а также пропана, угля, бутана и т.д. Так же используются аргон, гелий, азот – так называемые инертные газы.

Контролируемая атмосфера. Пайку в контролируемой атмосфере производят в печах. В них можно паять черные металлы и большую часть тугоплавких цветных.

В момент выбора атмосферы для пайки нужно учитывать некоторые моменты:

- в азотно-водородной среде нельзя паять металлы, склонные к азотированию;
- необходимо применять атмосферу из прореагировавших топливных газов, если обезуглероживание или науглероживание не допускается;
- сухой и чистый водород восстанавливает железо, никель и хром из окислов и не восстанавливает окиси бериллия, магния и алюминия, циркония [36].

Пайка в вакууме. Дорогостоящий и сложный процесс, применяется когда невозможно добиться подобного результата другими методами. В вакуумных печах возможно паять металлы и сплавы с керамикой, стеклом, графитом, жаропрочные и коррозионностойкие стали с алюминием, титаном, вольфрамом и молибденом без предварительного покрытия этих металлов хромом или никелем [36]. Однако в вакууме не советуют паять сплавы и использовать припои, которые содержат металлы с высокой упругостью паров, например, цинк, магний, бериллий, марганец, кадмий, фосфор, литий. При нагреве эти металлы испаряются раньше, чем происходит процесс пайки.

К достоинствам данного метода можно отнести то, что в процессе нагрева окислы некоторых металлов не образуются; паяные соединения имеют высокую прочность и пластичность вследствие интенсивной

дегазации припоя во время плавления; а также возможность пайки без флюса.

К недостаткам хочется отнести то, что для осуществления процесса вакуумной пайки требуется сложное дорогостоящее оборудование, а также необходимо привлекать к процессу высококвалифицированных специалистов, умеющих работать с таким оборудованием.

Существующая классификация несколько отрывочна и не всегда логична. Например, противопоставляются способы пайки в контролируемой среде и в вакууме, хотя понятие «вакуум» характеризует только определенный уровень остаточного давления в системе – ниже атмосферного давления, а химический состав остаточных газов может быть различным. В какой-то степени противопоставление может быть оправдано только для высокого вакуума, характеризующегося состоянием газа, когда количество молекул газа в объеме настолько мало, а длина свободного пути молекулы до столкновения с другой молекулой настолько велика, что газ нельзя уже считать сплошной средой. Каждая молекула в высоком вакууме перемещается независимо от других и более вероятно столкновение молекулы со стенками вакуумной системы или размещенными в объеме деталями, чем с другой молекулой.

В работе [26] предложена классификация способов пайки в контролируемых средах по различным признакам. Высший уровень классификации учитывает наиболее общие признаки: агрегатное состояние контролируемой среды, химическую активность и давление газовой атмосферы, наличие направленного потока газов (рисунок 1). На схеме также приведены известные варианты использования контролируемых сред в сочетании со способами нагрева, в том числе в контейнере (следует отметить, что принципиально возможны и другие, до настоящего времени не опробованные).

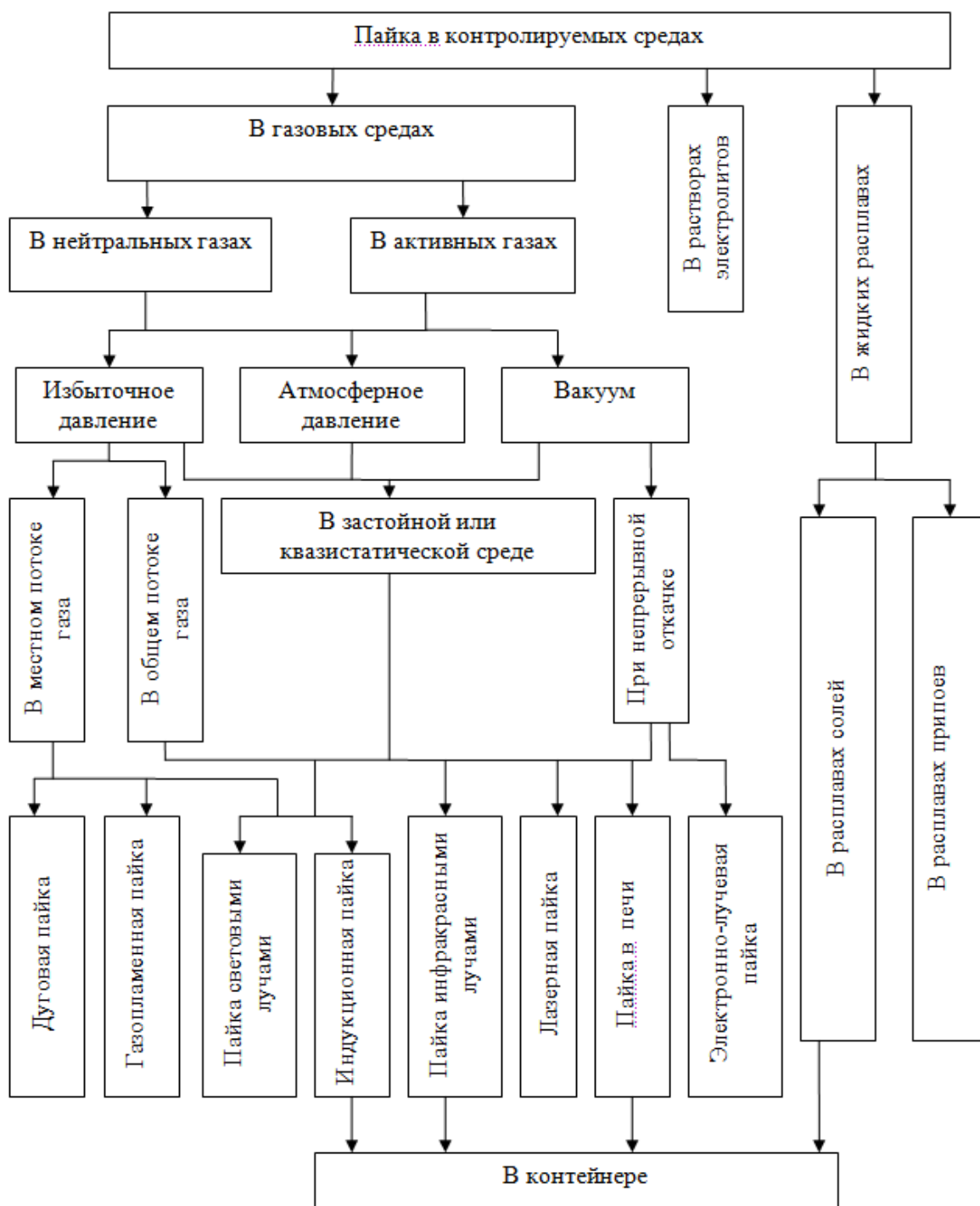


Рисунок 1 – Классификация способов пайки в контролируемых средах

Прежде всего, следует выделить пайку в газовой и жидкой среде. Особый случай – пайка в растворе электролита: фактически среда в зоне пайки – газовая, образовавшаяся при выделении водорода на катоде-изделии. Достоинствами пайки в жидких средах, кроме изоляции от воздуха, являются

высокая скорость и равномерность нагрева, недостатками – большой расход материалов и энергии, а также вредные условия труда.

Обычно, говоря о пайке в контролируемой среде, подразумевают пайку в газовой среде (иногда употребляется термин «контролируемая атмосфера»). Газовые среды могут быть нейтральными или активными. Нейтральные среды состоят либо из инертных газов, либо из газов, химически неактивных в данных условиях пайки. Активность оценивается относительно конкретных паяемых материалов и припоя при данном термическом цикле пайки. Иногда учитываются и конструктивные особенности, например толщина соединяемых заготовок при пайке стальных деталей в азоте – не рекомендуется проводить в азоте пайку тонкостенных стальных конструкций из-за возможного снижения пластических свойств стали вследствие азотирования. Желательно, чтобы активные газовые среды были восстановительными по отношению к паяемым материалам и припою, т.е. могли восстанавливать имеющиеся на их поверхности оксидные пленки. Однако не всегда восстановительные свойства обеспечиваются на протяжении всего термического цикла пайки и по отношению ко всем материалам технологической системы, тем не менее, пайка и в этом случае возможна.

Давление газовой среды в объеме пайки может быть равным атмосферному, выше или ниже его (вакуум различной степени), причем создание вакуума может предшествовать заполнению газом, либо наоборот, осуществляться откачка газовой среды, отличной по составу от воздуха. Наиболее широко используется пайка при некотором избыточном давлении контролируемой газовой среды. К способам пайки, осуществляемым в местном потоке газа, можно отнести дуговую пайку в аргоне или смеси газов (плавящимся или неплавящимся электродом), газопламенную пайку (бесфлюсовую или с газообразным флюсом). Известны также случаи применения этой схемы при индукционной пайке или лужении в специализированных установках.

Контролируемая атмосфера может быть создана во внутреннем пространстве нагревательного устройства или контейнера. Использование контейнера позволяет разделить функции нагрева и обеспечения требуемого состава среды и создать требуемые для пайки условия без использования сложного специализированного оборудования, а также уменьшить расход восстановительных или нейтральных газов. Иногда дополнительные контейнеры используются внутри устройства с контролируемой средой для изменения в нужную сторону концентрации тех или иных веществ в зоне пайки. Наиболее часто контейнеры используются при печной пайке, но возможно и известно их применение и при других способах нагрева.

Разновидностью контейнерной пайки можно считать «автовакуумную» пайку, при которой контейнером служит предварительно загерметизированные (как правило, сваркой) паяльный зазор или изделие. Термин «автовакуумная» является общепризнанным, но приведен в кавычках, т.к. известно, что давление внутри герметичного объема при этом способе пайки может быть как ниже, так и выше атмосферного в зависимости от исходного состава газа и времени нагрева [50], [54], а иногда не исключается и использование вакуумных насосов [54], [59].

Широко применяется схема подачи контролируемой атмосферы во внутреннее пространство печи или контейнера под небольшим избыточным давлением, при этом продукты реакции удаляются из зоны пайки. При конструировании системы подачи и удаления газа необходимо учитывать плотность компонентов газовой смеси [60], а также исключить попадание вредных и опасных газов в атмосферу помещения. Во избежание попадания в атмосферу горючих, взрывоопасных или ядовитых газов на выходе предусматривается факел (на входе и выходе конвейерной печи организуется пламенная завеса).

В герметичных системах возможно поддержание постоянного давления контролируемой среды (как избыточного, так и вакуума), но только при постоянной температуре. Одним из применяемых приемов является

сравливание избыточного давления при нагреве или откачка газов с последующим созданием застойной атмосферы (такой вариант иногда применяется при пайке в парах испаряющихся элементов или при наличии легкоиспаряющегося компонента в припое). При использовании для изоляции объема пайки затворов с засыпкой на стадии нагрева преимущественно будет происходить выход газа изнутри объема вследствие его термического расширения. На стадии выдержки, когда температура колеблется относительно некоторого заданного уровня, выравнивание давления с атмосферным может приводить к попаданию воздуха в контейнер. Поэтому целесообразно введение в состав засыпки веществ, взаимодействующих с газами воздуха, причем предпочтительным является использование веществ, образующих газообразные продукты, препятствующие проникновению воздуха [38].

Активные газовые среды обычно подразделяют по способам получения. Однако представляется более правильным, прежде всего, классифицировать их по химическому составу, а способ получения учесть на следующем уровне. Так в качестве активных газовых сред (в основном при пайке сталей и твердых сплавов со сталями) наиболее широко используются среды, содержащие в разных концентрациях водород и оксид углерода (рисунок 2). Способы их получения могут быть различны, от смешения баллонных газов до использования отходов химических производств. Интересным представляется использование так называемой «модифицированной воздушной среды», т.е. атмосферы, образующейся при нагреве воздуха в ограниченном объеме [21]. Вследствие протекающих физико-химических процессов содержание кислорода при повышении температуры существенно снижается, концентрации водорода и оксида углерода возрастают до уровня, пригодного для бесфлюсовой пайки ряда материалов [2], [20], [46], [49].

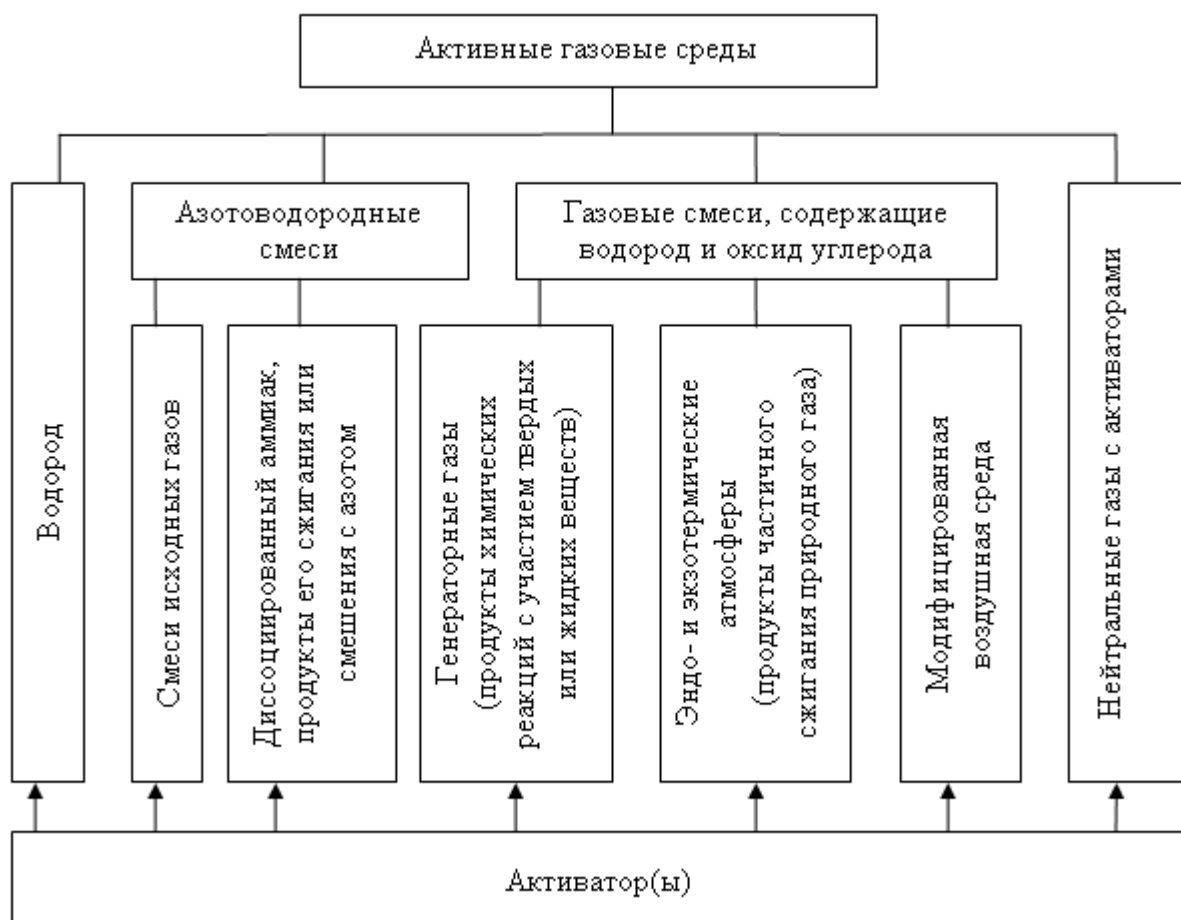


Рисунок 2 – Классификация активных газовых сред для пайки

При пайке высоколегированных сталей и жаропрочных сплавов в нейтральную или восстановительную среду для обеспечения активности, необходимой для разрушения химически стойких оксидов на паяемой поверхности, добавляют небольшое количество летучих галогенидов [11], [61], [62]. Их в этом случае называют активаторами. В более общем смысле под активатором можно понимать любое вещество, вводимое в объем пайки с целью изменения состава газовой среды в благоприятном направлении. Агрегатное состояние активаторов и способ введения их в объем пайки могут быть различны (рисунок 3), также как и выполняемые ими функции и механизм действия.

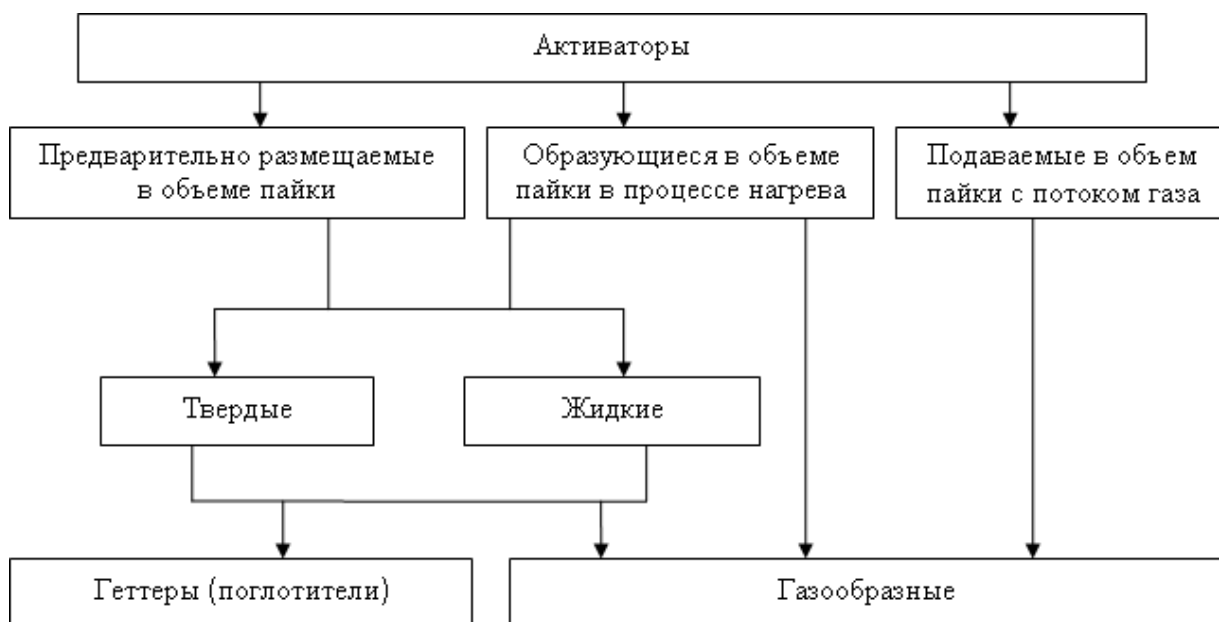


Рисунок 3 – Классификация активаторов

Следует различать геттеры и газообразные активаторы. Геттер (от английского getter – буквально «получатель», можно сказать «поглотитель») связывает компоненты газовой среды. Желательно иметь развитую поверхность геттера (например – титановая губка). Геттеры могут быть твердыми или жидкими. Газообразные активаторы (газы или пары) могут подаваться в объем пайки с потоком газа или образовываться в объеме пайки в процессе нагрева в результате химической реакции (разложения, обмена и даже окисления, например, образование при взаимодействии углерода и кислорода угарного газа CO , который является восстановителем при пайке сталей) или испарения. Газообразные активаторы первоначально вступают в реакцию с компонентами газовой среды вблизи зоны введения или образования и выполняют функцию геттера. Однако когда поток активатора становится больше встречного потока взаимодействующих с ним компонентов, газообразный активатор распространяется по объему пайки, поэтому может не только взаимодействовать с компонентами газовой среды вдали от места первоначального размещения, но также восстанавливать оксидные пленки на поверхности паяемого материала и припоя [41],

обеспечивать заданную концентрацию легкоиспаряющихся компонентов припоя, повышенную активность и заданную кинетику образования припоя [27]. Возможно также использование активаторов для осуществления других операций, например химико-термической обработки, во время термического цикла пайки [20], [47]. В ряде случаев целесообразно использование нескольких активаторов.

Механизм действия активаторов не всегда имеет однозначное объяснение. Так, традиционно считалось, что активатор должен иметь большую химическую активность по отношению к кислороду, чем паяемый материал [11]. Однако, например, положительное влияние свинца на паяемость титана алюминиевыми припоями в эту схему не вписывается, как и смачивание поверхности аустенитной нержавеющей стали в модифицированной воздушной среде без активаторов или в присутствии цинка. Возможно, что существенное влияние оказывает изменение свойств припоя вследствие воздействия активатора [27], [52].

Исследования, направленные на разработку новых способов пайки в контролируемой атмосфере, продолжаются в различных странах и в различных направлениях [16], [17], [40], [58], [69]-[73]. Для повышения активности (очистки от окислительных примесей) контролируемых газовых атмосфер предлагается использовать геттеры [69] или новые газообразные активаторы [72]. Рассматривается также влияние конструктивных особенностей применяемого оборудования (печей) [69], [70], [73]. Практическое применение разработанных в результате этих исследований рекомендаций планируется в основном в массовом производстве, в качестве нагревательного оборудования рассматриваются конвейерные электрические печи (тип печей предлагается уточнять в зависимости от состава контролируемой атмосферы и габаритов паяемых изделий).

Однако применение результатов исследований совершенно не обязательно требует использования сложного оборудования. Альтернативным, а при меньшей программе выпуска и более рациональным

вариантом является использование контейнерной пайки [19]. Работы в этом направлении также активно продолжаются. Предлагаются новые материалы [9] и конструкции контейнеров, а также технологии их изготовления [43]. Для расширения области применения контейнерной пайки необходим комплекс исследований физико-химических процессов в паяльной системе «паяемый материал – припой – парогазовая атмосфера пайки». Результатом этих исследований являются наукоемкие, но для реализации очень простые технологии. Следует отметить, что чем проще технология, применяемое оборудование и меньше зависимость от квалификации персонала, тем больше возможности для применения такой технологии, а, следовательно – и расширения области применения пайки в целом. В связи с этим актуальным направлением являются исследования и разработки по контейнерной пайке в модифицированной воздушной среде с использованием соответствующих для конкретных материалов активаторов.

1.2 Физико-химические процессы при пайке в модифицированной воздушной среде

Модифицированная воздушная среда – это среда, образующаяся из воздуха в контейнере при нагреве в результате взаимодействия воздуха с материалом контейнера, приспособлений и паяемых изделий. Состав этой среды можно также изменять путем введения различных веществ (активаторов) в контейнер перед нагревом. В процессе нагрева в контейнере создаются нужные для пайки условия, причем нет необходимости использовать сложное специализированное оборудование для того, чтобы получить контролируемую атмосферу. Интерес к этому технологическому приему применительно к пайке различных материалов в наше время особенно понятен, учитывая износ старого оборудования и высокую стоимость нового. Проводимые в ТГУ исследования физико-химических процессов в системе "паяемый материал - припой - атмосфера пайки"

направлены на выяснение причин и механизма явлений, происходящих в контейнере. Отдельные взаимодействия в этой системе уже подробно экспериментально изучены. Однако требуется их комплексная оценка. Результаты работы могут оказаться полезными и для бесфлюсовой пайки в целом. Для ускорения адаптации общих технологических рекомендаций к конкретным условиям производства целесообразно создание математических моделей процессов. В конечном счете это будет способствовать повышению качества паяных соединений.

Основными физико-химическими процессами, происходящими в контейнере при нагреве, являются изменение состояния газов, испарение и конденсация отдельных компонентов припоя и основного материала, диффузия в парогазовой, твердой и жидкой фазах, химические реакции окисления, восстановления, обмена и другие. В результате этих процессов должны быть обеспечены условия для взаимодействия припоя с паяемым материалом и формирования паяного соединения (самих процессов смачивания, затекания припоя в зазор и последующей кристаллизации, которым посвящены многочисленные исследования применительно к пайке в целом, в этой работе мы касаться не будем).

1.3 Математическое моделирование в области сварки и родственных процессов

Сварка и пайка являются сложными технологическими процессами, результат которых зависит от воздействия и взаимодействия многих факторов. Экспериментальные исследования этих процессов являются очень затратными. В связи с этим обстоятельством целесообразно применять методы моделирования сварочных и паяльных процессов.

Моделирование означает осуществление каким-либо способом отображения или воспроизведения действительности для изучения имеющихся в ней объективных закономерностей. Моделирование выполняют

на различных моделях. Под моделью некоторого объекта понимают другой объект (реальный, знаковый или воображаемый), отличный от исходного, который обладает существенными для целей моделирования свойствами и в рамках этих целей полностью заменяет исходный объект. Модель способна в том или ином отношении замещать оригинал при исследовании процессов, обучении или для получения нужных практических результатов. В связи с этим можно отметить следующие виды моделирования: наглядное, символическое (знаковое), физическое, математическое [57].

Первые математические модели, относящиеся к области сварки и основывающиеся на фундаментальных законах физики, описывали состояние плазмы электрической дуги (степень ионизации дугового газа) или давления дуги как цилиндрического проводника в зависимости от величины протекающего через него тока [6].

Интенсивное развитие исследований в области математического моделирования сварочных процессов произошло сразу после появления работ по расчету температурных полей, которые создаются телами различной формы и размеров, а также движущимися концентрированными и распределенными источниками тепла [6]. Н.Н. Рыкалин расширил теорию тепловых процессов при сварке, усовершенствовал ее и довел до широкого практического применения в большом количестве прикладных исследований. В результате выполнения большого количества фундаментальных и прикладных исследований сформировался целый ряд направлений, связанных с математическим моделированием сварочных процессов. Все моделируемые объекты и явления можно разделить по степени полноты информации о них [6]:

- объекты с нулевым уровнем информации;
- объекты, о поведении которых имеются сведения эмпирического характера;
- объекты с известными основными детерминированными закономерностями;

– объекты с высокой степенью информации о происходящих в них процессах и явлениях.

Все математические модели можно условно разделить по способу их построения, а именно на теоретические модели, получаемые на основе применения фундаментальных законов физики, и экспериментальные, получаемые в результате аппроксимации опытных данных различными методами (рисунок 4) [6].



Рисунок 4 – Классификация математических моделей по способу построения и реализации

Моделирование процесса сварки, как и процесса пайки, заключается в мысленном разбиении процесса на отдельные простые сегменты, модели которых мы можем описать. Процесс в целом будет описываться комплексом полученных моделей. Существует множество математических моделей, описывающих интересующие нас процессы, рассмотрим некоторые из них. Попробуем мысленно разделить процесс высокотемпературной контейнерной пайки в модифицированной воздушной среде на отдельные процессы, которые мы можем описать.

В работе [57] процессы, происходящие при сварке в дуге, описываются системой дифференциальных уравнений: уравнениями энергии, движения, неразрывности (сплошности) и электродинамики.

Уравнение энергии:

$$\sigma E^2 - W(T) - \rho c_p \bar{V} \text{grad}T + \text{div} \lambda \text{grad}T = 0, \quad (1)$$

где σ – удельная теплопроводность;

E – напряженность электрического поля;

T – температура;

ρ – плотность плазмы;

c_p – изобарная теплоемкость;

V – скорость движения плазмы;

λ – удельная теплоемкость [57].

Уравнение движения:

$$\rho \frac{d\bar{V}}{dt} = \rho \bar{g} - \text{grad}p + (\bar{j} \cdot \bar{B}), \quad (2)$$

где $\frac{d\bar{V}}{dt}$ – ускорение рассматриваемого элемента плазмы;

$\rho \bar{g}$ – силы гравитации, действующие на элемент на единице объема;

$\text{grad}p$ – силы давления, действующие на единице объема;

$\bar{j} \cdot \bar{B}$ – электромагнитные силы, действующие на единицу объема [57].

Уравнение неразрывности:

$$\text{div} \bar{V} = - \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt}, \quad (3)$$

При контейнерной пайке в модифицированной воздушной среде основными процессами являются: плавление припоя, испарение, диффузия, реакции взаимодействия между веществами в твердой, парогазовой и жидкой фазе.

Диффузия протекает сразу в нескольких веществах, которые находятся в трех агрегатных состояниях: в твердом металле, в жидком припое и парогазовой фазе. Уравнения диффузии можно представить в следующем виде (с учетом того, что диффузионные процессы в металле описываются первым и вторым уравнением Фика):

$$J = -D \frac{dc}{dx}, \quad (4)$$

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2}, \quad (5)$$

где D – коэффициент диффузии;
 c – концентрация;
 t – время; x – координата [55].

Первое уравнение описывает удельный поток диффундирующего элемента в металле. Знак «минус» означает, что поток направлен из области с большей концентрацией в область с меньшей концентрацией. Второе уравнение Фика описывает изменение концентрации диффундирующего вещества $c(x,t)$ в пространстве и во времени. Это уравнение непосредственно следует из баланса вещества при диффузии и выражения для потока. Оба уравнения описывают одномерную диффузию вдоль оси x , а коэффициент диффузии D не зависит от концентрации диффундирующего элемента и зависит только от температуры процесса, что является допущением, принимаемым для упрощения решения поставленной задачи [55]. Для решения второго уравнения должны быть заданы начальные и граничные условия.

Испарение компонентов припоя можно представить в виде процесса испарения многокомпонентной жидкости, в состав которой входят помимо основных компонентов, компоненты активаторов, химические элементы из воздуха, появившиеся в жидкости путем химических реакций, химические элементы, испарившиеся из контейнера, основного материала. Таким

образом, можно сказать, что расплавленный припой может являться многокомпонентной жидкостью с высокой концентрацией одного компонента. В работе [68] приведена математическая модель процесса одномерного испарения многокомпонентных жидких смесей с высокой концентрацией одного из компонентов:

$$\frac{d}{dt} C_i(x,t) = D_i \frac{d^2}{dx^2} C_i(x,t) \text{ при } h(t) < x < \infty, \quad (6)$$

$$C_i(x,t) = \bar{C}_i = const \text{ при } t=0, \quad (7)$$

$$C_i(x,t) \frac{d}{dt} h(t) + D_i \frac{d}{dx} C_i(x,t) = J_i(t) \text{ при } x=h(t), \quad (8)$$

$$C_i(x,t) = \bar{C}_i = const \text{ при } x = \infty, \quad (9)$$

$$\frac{d}{dt} h(t) = \sum_{j=1}^N \left[\frac{1}{\rho_j} J_j(t) \right], \quad (10)$$

$$h(t)=0 \text{ при } t=0, \quad (11)$$

$$J_j(t) = \alpha Y_j(t) p_j \sqrt{\mu_{j/T}}, \quad (12)$$

$$Y_j(t) = (\mu_j \sum_{k=0}^N [C_k(x,t) / \mu_k])^{-1} C_i(x,t) \text{ при } x=h(t). \quad (13)$$

где t – время, x – координата в жидкой фазе, перпендикулярная границе раздела фаз (начало координат соответствует нахождению границы раздела фаз в начальный момент времени);

i – порядковый номер компонента ($i=0$ соответствует растворителю);

\bar{C}_i – начальная концентрация и концентрация в произвольный момент времени i -того компонента;

$D_i, J_i, \mu_i, p_i, \rho_i$ – коэффициент диффузии, интенсивность испарения, молярная масса, давление насыщенных паров и плотность i -того компонента;

Y_i – мольная доля компонента в растворе на границе раздела фаз, $h(t)$ – функция зависимости координаты границы раздела фаз от времени;

N – число растворенных веществ в растворителе, α - эмпирический коэффициент, зависящий от движения воздушных масс над поверхностью жидкости [68].

Скорость испарения в условиях контейнерной пайки во многих случаях определяется скоростью диффузионного отвода паров от поверхности испарения [28].

Реакции взаимодействия между веществами в газовой и жидкой фазе напрямую зависят от химического состава веществ и элементов, входящих в состав припоя, активаторов и т.д. Поэтому уравнения, описывающие этот процесс, формируются для каждого отдельно взятого способа индивидуально, это могут быть реакции обмена, замещения, соединения, распада и т.д. Фундаментальные основы расчетов в этой области даны в монографии [65].

Таким образом, благодаря использованию математических моделей отдельно-выделенных процессов можно создать математическую модель процесса сварки или пайки в целом.

1.4 Задачи исследований

Подводя итоги первого раздела, можно сделать вывод о том, что необходимо провести исследования возможности математического моделирования физико-химических и технологических процессов при пайке в модифицированной воздушной среде и определить условия для формирования качественного паяного соединения. Наряду с поиском общего решения целесообразно для наиболее изученного варианта пайки в модифицированной воздушной среде – пайки углеродистых сталей в парах цинка, подобрать эмпирические зависимости, напрямую связывающие основные параметры процесса и качество паяных соединений, позволяющие оптимизировать технологические режимы. Кроме того, в рамках

обозначенного направления полезно оцифровать первые результаты работ по поиску новых активаторов для расширения области применения пайки в модифицированной воздушной среде.

Таким образом, основными задачами работы являются:

- поиск зависимостей, описывающих основные физико-химические процессы при пайке в модифицированной воздушной среде, и определение возможного направления их комплексного описания;
- получение эмпирических зависимостей параметров качества соединений при пайке углеродистых сталей в парах цинка от технологических факторов и оптимизация режимов пайки;
- поиск активаторов для расширения области применения пайки в модифицированной воздушной среде и оцифровка результатов исследования изменения массы активаторов при нагреве в модифицированной воздушной среде.

2 Математическое описание физико-химических процессов при пайке в ограниченном объеме

Как уже указывалось, основными физико-химическими процессами, характерными для пайки в модифицированной воздушной среде, являются изменение состояния газов, испарение и конденсация отдельных компонентов припоя и основного материала, диффузия в парогазовой, твердой и жидкой фазах, химические реакции компонентов газовой или парогазовой среды между собой, с паяемым материалом и припоем. Рассмотрим некоторые из них. Надо иметь в виду, что для части этих процессов уже предложены математические модели различных типов.

2.1 Изменение состояния газа при нагреве

Наиболее общим процессом, происходящим при пайке в модифицированной воздушной среде, является изменение состояния газов, под которым понимается процесс изменения с течением времени макроскопических параметров – давления, объема и температуры. Для идеального газа связь между основными параметрами газового состояния выражается уравнением Клапейрона – Менделеева:

$$p \cdot V = \frac{m}{\mu} R \cdot T \Rightarrow m = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} \mu, \quad (14)$$

где p – давление, Па;

V – объём, м³;

m – масса, кг;

μ – молярная масса вещества, кг/моль;

R – универсальная газовая постоянная, $R = 8.31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$;

T – температура, К.

Температура при пайке изменяется во всех случаях. Объем контейнера, в котором осуществляется пайка, можно считать примерно постоянным (за исключением температурных деформаций), однако в некоторых случаях может быть предусмотрен или возможен выход газа из контейнера при нагреве. Важным фактором (согласно ГОСТ 17325-79 – условием), влияющим на процессы, происходящие в контейнере, является давление газовой среды [25]. Как правило, основное внимание обращают на состав среды в контейнере, но, во-первых, состав тоже может быть связан с давлением, особенно если имеется возможность газообмена между контейнером и окружающей средой, а во-вторых, давление оказывает и отдельное влияние на физико-химические процессы, происходящие в контейнере. От давления газа зависит кинетика химических реакций в газовой среде или с подводом компонентов из газовой среды (отводом продуктов реакции через газовую среду). При пайке в парах активных элементов с помощью давления можно управлять процессом, обеспечивать снижение расхода легкоиспаряющегося элемента [4] и заданную концентрацию его в припое [5].

Существуют три основных типа контейнеров в зависимости от принципа изоляции от окружающей среды [53], [60]: контейнеры, герметизируемые сваркой, контейнеры с деформируемым уплотнением, как правило, из вакуумной резины (контейнеры с «холодной» крышкой) и контейнеры с засыпным затвором. Известен также принцип герметизации, основанный на разности коэффициентов термического расширения материалов охватывающей и охватываемых деталей контейнера [42]. Рассмотрим характер изменения давления в процессе нагрева, выдержки и охлаждения при пайке для указанных четырех типов контейнеров.

При нагреве и охлаждении в контейнере, герметизируемом сваркой, давление, прежде всего, определяется законом Шарля, т.е. изменяется прямо пропорционально абсолютной температуре в Кельвинах (рисунок 5). Однако надо иметь в виду, что в результате химических реакций компонентов

газовой среды между собой, с материалами паяемых деталей, контейнера, приспособлений, а возможно и с веществами (активаторами), специально введенными в контейнер (например «геттерами», т.е. поглотителями) давление может дополнительно изменяться как в большую, так и в меньшую сторону. Свой вклад может внести и изменение объема контейнера вследствие деформации его стенок.

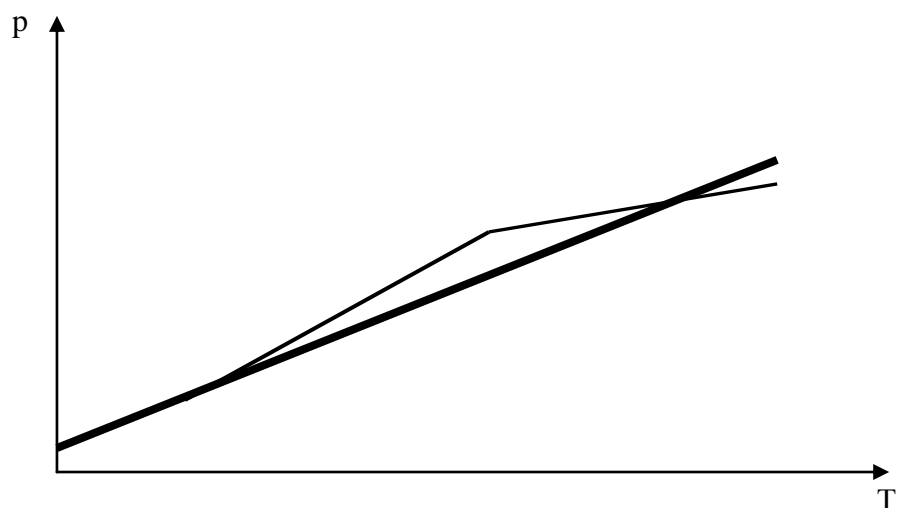


Рисунок 5 – Изменение давления в контейнере, герметизируемом сваркой

Изменение давления в контейнере с деформируемым уплотнением в принципе будет определяться теми же законами, что и в предыдущем случае, но надо иметь в виду две особенности. Во-первых, средняя температура в контейнере (а следовательно и изменение давления) будет меньше чем в нагреваемой зоне, в которой происходит пайка, т.к. для надежного функционирования уплотнения его температура не должна превышать определенного значения (этим и объясняется понятие «холодная» крышка). Во-вторых, в связи с надежной герметизацией при возможности подключения к вакуумной или газовой системе именно в таком контейнере создаются наиболее благоприятные возможности для сознательного изменения давления в процессе пайки. Такой вариант управления давлением возможен и в контейнере, герметизируемом сваркой, но используется гораздо

реже. При пайке в модифицированной воздушной среде подача или продувка газа через контейнер обычно не производится, выход газа из контейнера с «холодной» крышкой может быть обеспечен, например, через водяной затвор. В последнем случае давление газа при нагреве не будет возрастать, количество газа в контейнере будет уменьшаться.

Аналогичное уменьшение массы газа в контейнере при нагреве будет происходить и при использовании засыпного (в самом простом варианте – песочного) затвора. При пайке в модифицированной воздушной среде это является одной из причин уменьшения количества окислительных (как и прочих) газов в контейнере. Засыпка, в отличие от двух предыдущих вариантов изоляции внутреннего объема контейнера, не обеспечивает герметичности и не исключает газообмена с окружающей средой. Вследствие термического расширения на стадии нагрева газ будет выходить из контейнера, на стадии охлаждения окружающий воздух будет стремиться проникнуть в контейнер, при выдержке возможно протекание и того, и другого процесса в связи с периодическим колебанием температуры относительно заданного уровня (рисунок 6).

При пайке в контролируемой атмосфере, создаваемой вне контейнера, контейнер с засыпным затвором обычно снабжается системой подачи газа, давление которого поддерживается постоянным на уровне несколько выше атмосферного на всех этапах пайки, включая охлаждение. Вытеснение воздуха из контейнера выбранным газом перед пайкой (если это допускается техникой безопасности) рекомендуется проводить не при комнатной температуре, а при температуре 300°C. В этом случае уменьшается расход газа на вытеснение воздуха, т.к. половина воздуха из контейнера уже вышла вследствие термического расширения, а интенсивного взаимодействия паяемого материала с компонентами воздуха еще не происходит. Естественно, что при пайке в модифицированной воздушной среде специального заполнения газом не требуется. Поэтому особое значение приобретает оценка влияния сопротивления засыпки.

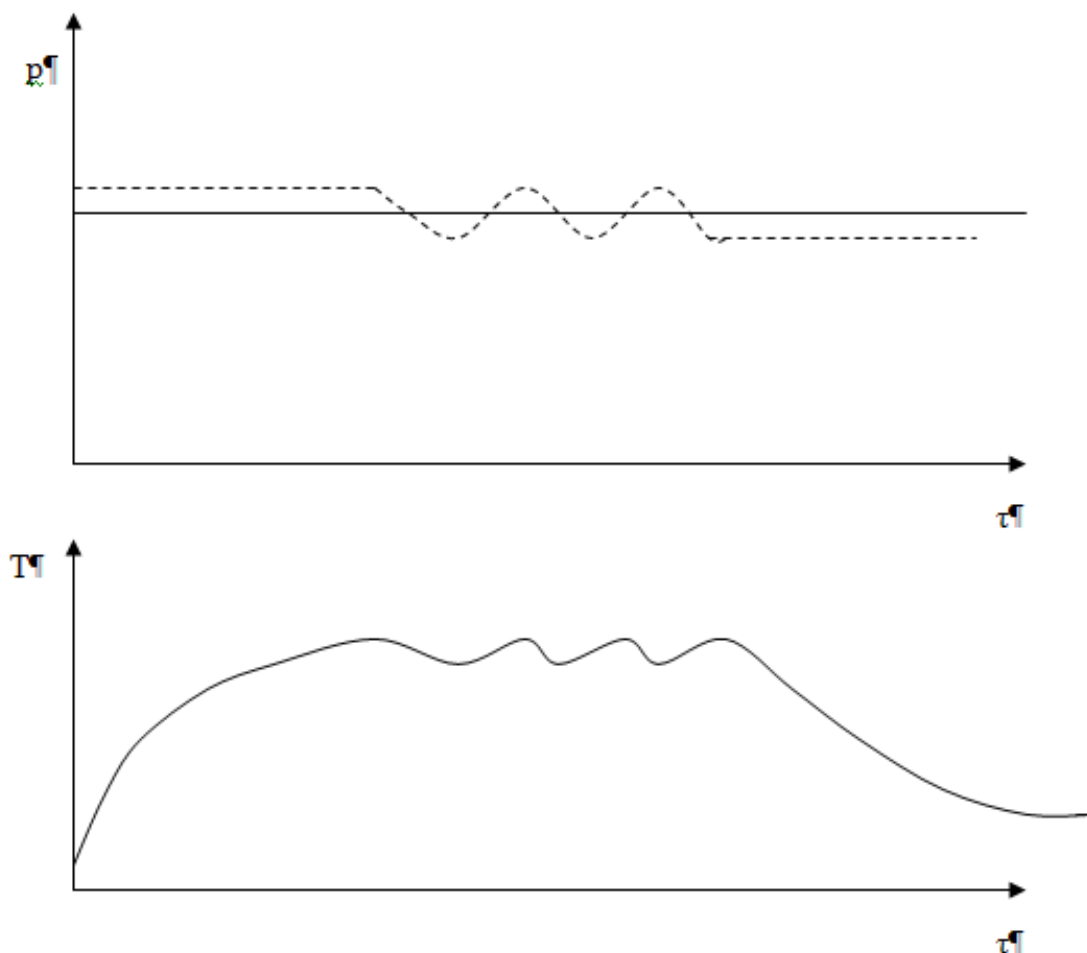


Рисунок 6 – Изменение давления в контейнере с засыпным затвором

Для этого воспользуемся формулой, используемой при расчётах вспомогательного химического оборудования (вентиляторов, воздуходувок для просасывания газа), когда представляет интерес определение величины гидравлического сопротивления слоя поглотителя [37]. В случае неподвижного адсорбента перепад давления в слое может быть найден как:

$$\Delta p = \lambda \frac{H}{d_{\text{экв}}} \gamma \frac{\omega_n^2}{2g} \text{ кгс / м}^2, \quad (15)$$

где λ – коэффициент трения, зависящий от критерия Рейнольдса Re ;

$$\lambda = \frac{146}{Re},$$

H – высота слоя адсорбента, м;

$d_{\text{экв}}$ – эквивалентный диаметр частиц адсорбента, м;

ω_n – истинная скорость газа в каналах поглотителя, м/с;

γ – удельный вес газа в кгс/м³;

g – ускорение силы тяжести, м/с².

Критерий Рейнольдса – безразмерная величина, которая определяется следующим образом:

$$\text{Re} = \frac{\rho v l}{\mu}, \quad (16)$$

где ρ – плотность среды, кг/м³;

v – характерная скорость, м/с;

l – характерный размер, м;

μ – динамическая вязкость среды, Па·с.

Истинная скорость газа в каналах поглотителя ω_n находится из отношения:

$$\omega_n = \frac{\omega}{\varphi_0} \text{ м/сек}; \quad (17)$$

где φ_0 – доля свободного сечения в каналах поглотителя.

Расчеты проводили с использованием программы MathCAD. Значения параметров брали с учетом имеющегося опыта или непосредственно из экспериментальных данных.

В первом варианте расчёта принимали следующие значения.

При расчёте Δp : $H = 0,05$ м, $d_{\text{экв}} = 0,3 \cdot 10^{-3}$ м, $\gamma = \rho = 1,225$ кг/м³, $g = 9,8$ м/с².

При расчёте ω_n :

$$\omega = \frac{m_{i+1} - m_i}{\rho \cdot S \cdot (t_{i+1} - t_i)}, \quad (18)$$

где $S=1.9 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$ – площадь поперечного сечения песочной засыпки;

$(m_{i+1} - m_i)$ – изменение массы газа атмосферы внутри объёма контейнера за отрезок времени $(t_{i+1} - t_i)$;

$$\varphi_0 = 0.5, \text{ т.к. } \frac{\rho_{Si}}{\rho_{\text{всок}}} = \frac{2550 \text{ кг/м}^3}{1300 \text{ /м}^3} \approx 2.$$

При расчёте критерия Рейнольдса: $v = \omega_n$, м/с, $l = 0,05$ м, $\mu = 17,2 \cdot 10^{-6}$ Па·с.

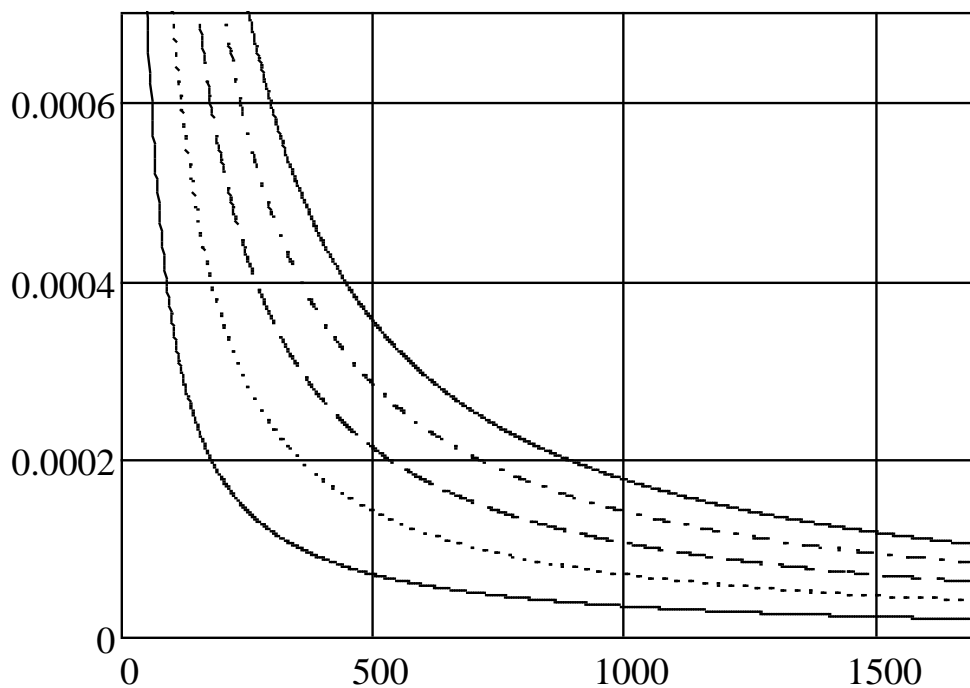
Прежде всего рассчитали изменение массы газа в контейнере при увеличении температуры без учета сопротивления засыпки. При расчете принимали ряд допущений: давление в объеме с течением времени неизменно и равно атмосферному, газ внутри контейнера – атмосферный воздух, состав газа не изменяется, температура всего объема газа изменяется равномерно, газ атмосферы не вступает в химическое взаимодействие с другими компонентами системы, газ идеален.

Средняя молекулярная масса воздуха $\mu = 28,98$ г/моль = $28,98 \cdot 10^{-3}$ кг/моль; давление внутри контейнера в ходе нагрева $p=760$ мм рт. ст. = 101325 Па.

Для получения сведений о влиянии объема контейнера на протекающие процессы принимали следующие значения объема контейнера для пайки малогабаритных изделий:

- $V_0=0,1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$;
- $V_1=0,2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$;
- $V_2=0,3 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$;
- $V_3=0,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$;
- $V_4=0,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$.

Сначала рассчитали зависимость изменения массы газа внутри контейнера от температуры без привязки к конкретному термическому циклу пайки (рисунок 7).

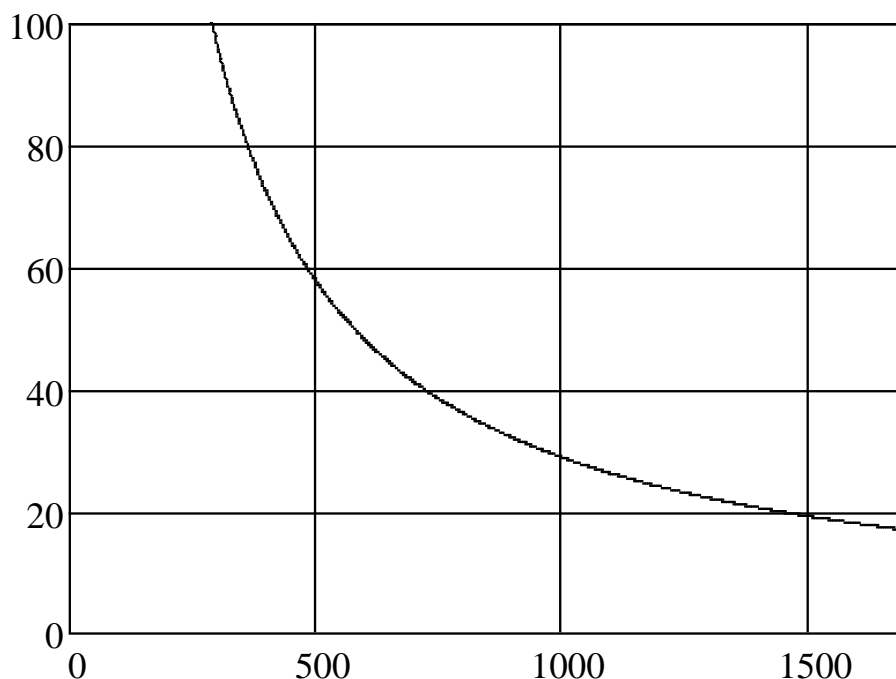


— $m(V_0)$; $m(V_1)$; --- $m(V_2)$;
- · - · - · $m(V_3)$; — $m(V_4)$.

По оси абсцисс – температура, К; по оси ординат – масса газа, г.

Рисунок 7 – Изменение массы газа внутри контейнера при изменении температуры

Более наглядно отображает полученную зависимость график изменения массы в процентах, как показано на рисунке 8.



По оси абсцисс – температура, К; по оси ординат – масса газа, %.

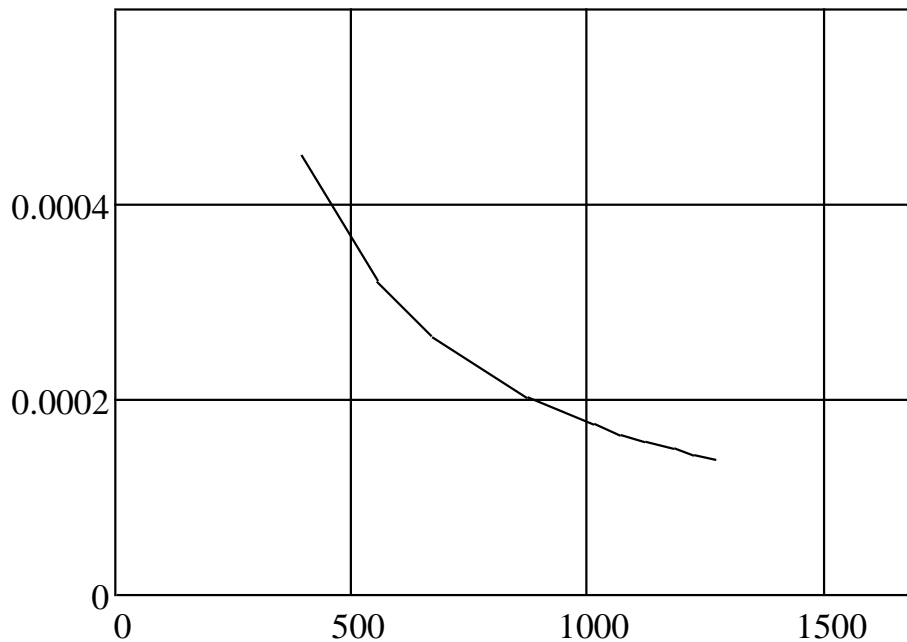
Рисунок 8 – Относительное изменение массы газа в контейнере

Для привязки модели к конкретному процессу пайки использовали полученный в результате экспериментов термический цикл пайки, показанный в таблице 1.

Таблица 1 – Термический цикл

Время, мин	Температура, °С
0	20
5	600
10	725
15	800
20	880
25	940
30	1000

В результате расчетов получили следующую зависимость, представленную на рисунке 9.



По оси абсцисс – температура, К; по оси ординат – масса газа, г.

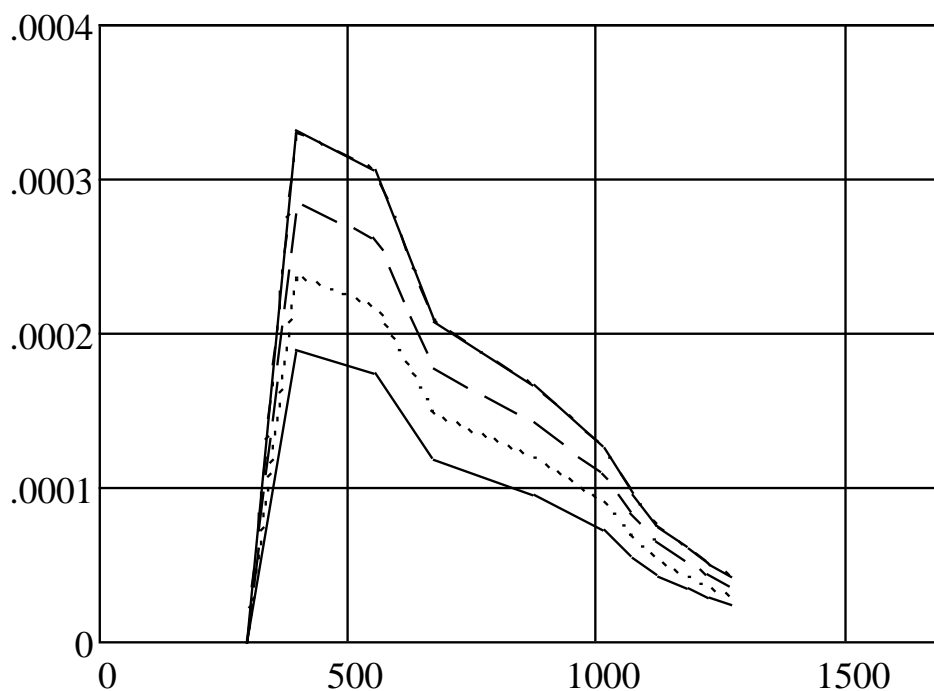
Рисунок 9 – Изменение массы газа в контейнере в процессе нагрева под пайку

Основное влияние на сопротивление песочной засыпки контейнера оказывают ее геометрические параметры, а именно высота слоя засыпки и его площадь.

Для определения зависимости сопротивления песочной засыпки от ее высоты принимали следующие значения высоты:

- $H_1=0,03$ м;
- $H_2=0,05$ м;
- $H_3=0,06$ м;
- $H_4=0,07$ м.

В результате проведённых расчётов были получена зависимость перепада давления от высоты засыпки (рисунок 10). Ввиду синтаксических особенностей языка программирования график строился от точки с координатой оси ординат равной нулю.



— $\Delta p(H_1)$; $\Delta p(H_2)$; --- $\Delta p(H_3)$; — — — $\Delta p(H_4)$.

По оси абсцисс – температура, К; по оси ординат – масса газа, г.

Рисунок 10 – Зависимость перепада давления вследствие сопротивления засыпки от температуры и высоты засыпки

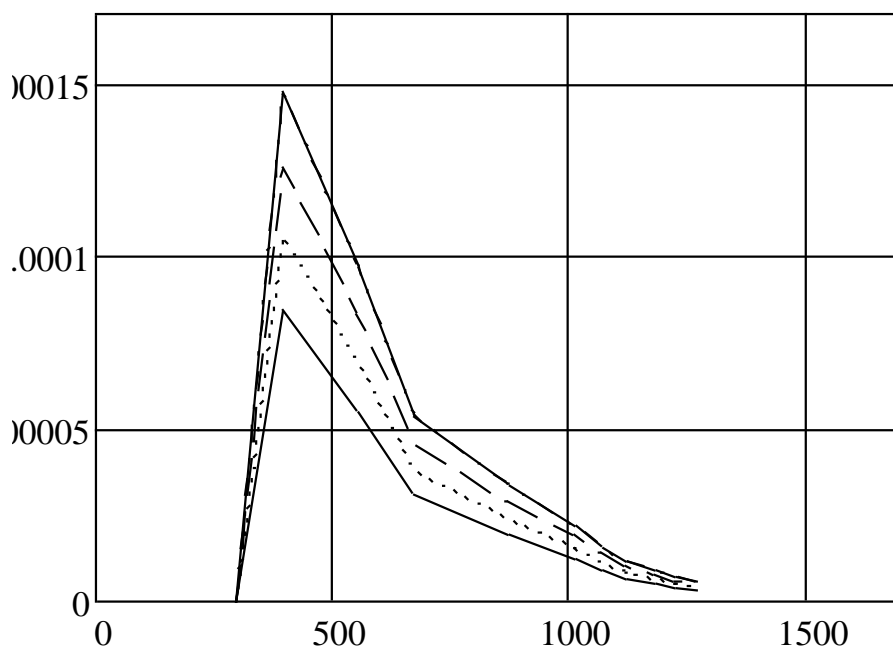
Рассчитали влияние полученных значений перепадов давления на выход газа из объема контейнера, используя формулу 14. Результаты показаны на рисунке 11. Следует отметить, что при нагреве засыпка будет препятствовать выходу газа из контейнера, при охлаждении – проникновению в контейнер атмосферного воздуха.

Выявили влияние площади засыпки, для чего принимали высоту слоя песка постоянной и следующие значения площади:

– $S_0 = 1.0 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$;

– $S_1 = 1.9 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$;

– $S_2 = 3.0 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$.



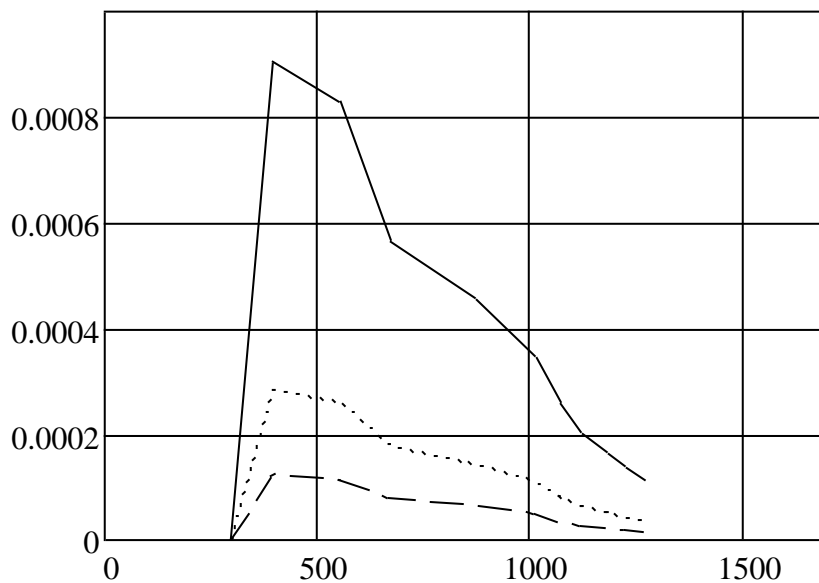
По оси абсцисс – температура, К; по оси ординат – масса газа, г.
 — $\Delta m(H_1)$; ···· $\Delta m(H_2)$; --- $\Delta m(H_3)$; — $\Delta m(H_4)$.

Рисунок 11 – Уменьшение массы удаляемого из контейнера газа для различных значений высоты засыпки

Полученная зависимость показана на рисунке 12. На рисунке 13 показано, как площадь засыпки влияет на изменение газообмена с окружающей средой.

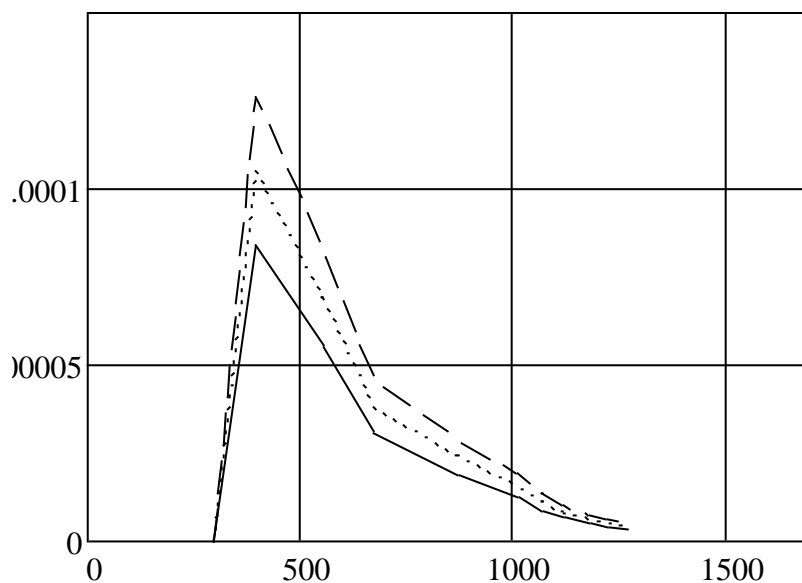
Так как при проведении расчётов был принят ряд допущений, то полученные величины могут считаться лишь условными, и отображают только характер поведения газа в контейнере и влияние на него песочной засыпки.

Результаты дальнейших расчётов при их усложнении путём учёта давления в результате течения химических реакций и других параметров, могут привести к получению более точных данных, которые могут быть использованы, например, при проектировании контейнеров или задании температурного режима процесса пайки.



По оси абсцисс – температура, К; по оси ординат – масса газа, г.
 — $\Delta p(S_0)$; $\cdots\cdots$ $\Delta p(S_1)$; $---$ $\Delta p(S_2)$.

Рисунок 12 – Зависимость перепада давления от температуры нагрева и площади засыпки



По оси абсцисс – температура, К; по оси ординат – масса газа, г.
 — $\Delta m(S_0)$; $\cdots\cdots$ $\Delta m(S_1)$; $---$ $\Delta m(S_2)$.

Рисунок 13 – Уменьшение массы вышедшего из контейнера газа для различных значений площади засыпки

Из полученных результатов расчетов можно сделать вывод, что наибольшее сопротивление потоку газа будет получено при максимальном значении высоты засыпки и минимальном значении площади. Оценим степень влияния этих факторов на условно принятых значениях. В результате получим следующую матрицу значений (рисунок 14) и график зависимости (рисунок 15):

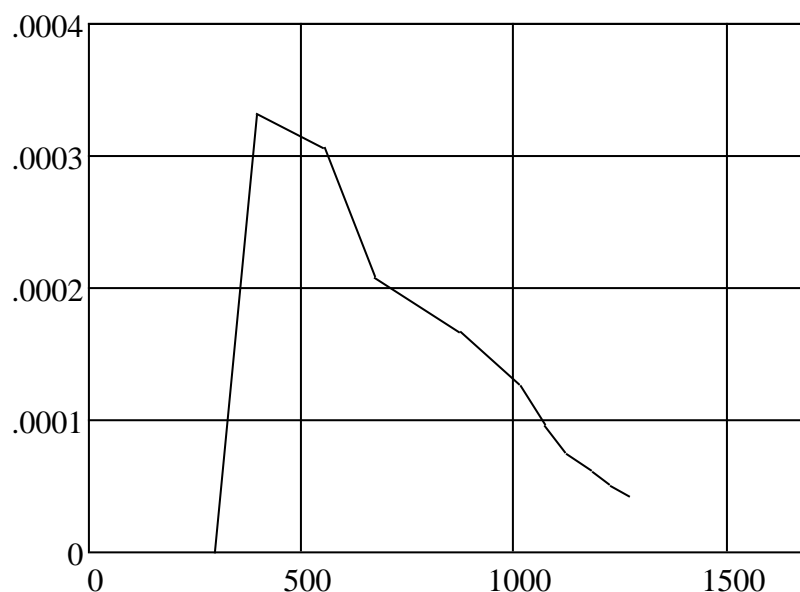
$$\Delta p =$$

	0
0	0
1	0.0003325571
2	0.0003054101
3	0.0002069575
4	0.0001666245
5	0.0001262927
6	0.0000948116
7	0.0000740674
8	0.0000601774
9	0.0000497675
10	0.0000420134
11	0.0000420134

Рисунок 14 – Значения перепада давления в контейнере относительно атмосферного в связи с сопротивлением засыпки при нагреве

Наибольшее значение изменения давления составило $\Delta p = 0.0003325571 \approx 3,33 \cdot 10^{-4}$ Па. Атмосферное давление равно $p_{атм} = 101325 \approx 1,01 \cdot 10^5$ Па, что в $3 \cdot 10^8$ раз больше, следовательно, влиянием сопротивления засыпки при данных значениях объема контейнера и геометрических параметров песочного затвора на выход газа из объема контейнера можно пренебречь. При других геометрических параметрах контейнера и песочного затвора результат будет отличаться, но поскольку в рассмотренном случае величины атмосферного давления и изменения

давления за счет песочного затвора отличаются очень существенно, качественное соотношение вряд ли изменится.



По оси абсцисс – температура, К;
по оси ординат – сопротивление засыпки, Па.

Рисунок 15 – Зависимость изменения давления в контейнере в результате сопротивления засыпки от температуры

Расчеты показывают, что сопротивление засыпки невелико и им можно пренебречь, поэтому при получении модифицированной воздушной среды в контейнере с засыпкой давление в контейнере будет близко к атмосферному. Для создания препятствий проникновению воздуха в контейнер при охлаждении желательно протекание в контейнере химических реакций с образованием газообразных продуктов, причем желательно большего объема, чем объем вступающих в реакцию веществ. С этой точки зрения привлекательным является введение в контейнер, а также в состав засыпки затвора [3] углеродосодержащих материалов. При малой концентрации кислорода в контейнере будет происходить преимущественное образование монооксида углерода, причем при вступлении в реакцию одной молекулы O_2 будут образовываться две молекулы CO .

Для построения более точной математической модели газообмена контейнера с окружающей средой необходимо рассмотреть влияние материала засыпки на состав и характеристики атмосферы, протекающие химические процессы и их динамику, тепло- и массоперенос, изменение агрегатного состояния составляющих веществ и другие факторы.

Герметизация контейнера за счет разности коэффициентов термического расширения происходит вследствие большего расширения охватываемой детали по сравнению с охватывающей деталью. При комнатной температуре между ними имеется зазор, при нагреве он постепенно уменьшается до нуля, после чего характер изменения давления в контейнере будет аналогичен изменению давления в контейнере, герметизируемом сваркой. При охлаждении зазор вновь появляется, что позволяет беспрепятственно проводить выгрузку деталей из контейнера. Важно так подобрать геометрические размеры сопрягаемых деталей, чтобы контейнер был герметичен при температурах, при которых возможно интенсивное взаимодействие материалов заготовок и припоя с окружающей средой.

Рассмотренные закономерности изменения давления в контейнерах различной конструкции необходимо учитывать при разработке технологических процессов пайки и проведении исследований. Для создания уточненной модели происходящих процессов необходимо знать вероятные в конкретном случае химические реакции между компонентами паяльной системы.

2.2 Условия создания активной парогазовой атмосферы

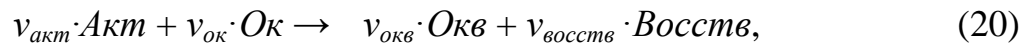
Пригодная для бесфлюсовой пайки модифицированная воздушная среда может образоваться при нагреве даже без введения в паяльную систему дополнительных активаторов – за счет связывания окислительных компонентов воздуха (прежде всего кислорода) при взаимодействии с

углеродом, входящим в состав материалов контейнера, приспособлений и паяемых деталей. При малом количестве кислорода будет образовываться преимущественно CO , являющийся восстановителем многих оксидов, в частности оксида железа. Однако количество углерода в паяльной системе при каждом последующем нагреве будет уменьшаться, состав образующейся среды будет изменяться, что в конечном итоге может привести к затруднениям при пайке. Для стабилизации процесса целесообразно введение в паяльную систему активаторов. Самый простой вариант – использовать добавки углерода в том или ином виде. Однако большие возможности создает использование газообразных или парообразных активаторов, в частности паров активных элементов. В этом случае активатор может достигать поверхности паяемых заготовок и непосредственно взаимодействовать с оксидами на паяемых поверхностях, способствуя их разрушению. Появляется возможность и взаимодействия активатора с припоем, причем не только защиты припоя от окисления или разрушения имеющейся на поверхности припоя оксидной пленки, но и изменения свойств припоя за счет легирования из паровой фазы. Однако на начальной стадии нагрева активатор будет окисляться компонентами газовой среды и не будет распространяться по объему. Распространение активатора по объему контейнера начинается только тогда, когда поток активатора становится больше потока окислительных компонентов газовой среды. Температура и давление газовой среды, при которых это происходит, и являются условиями создания активной парогазовой атмосферы.

При квазистационарном протекании химической реакции в неподвижной среде все исходные вещества должны поставляться диффузией в эквивалентных количествах и справедливо условие стехиометрии диффузионных потоков [65]:

$$\frac{D_{акт} \cdot C_{акт}}{\nu_{акт}} = \frac{D_{ок} \cdot C_{ок}}{\nu_{ок}}, \quad (19)$$

где $D_{акт}$ и $D_{ок}$ – коэффициенты диффузии активатора и окислителя,
 $C_{акт}$ и $C_{ок}$ – молярная концентрация активатора и окислителя;
 $\nu_{акт}$ и $\nu_{ок}$ – стехиометрические коэффициенты реакции окисления.

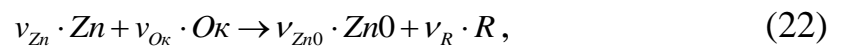


где $Акт$ – активатор,
 $Ок$ – окислитель,
 $Окв$ – окисленное в результате реакции вещество,
 $Восств$ – восстановленное в результате реакции вещество.

В работе [51] предложена методика использования рассмотренного подхода при использовании в качестве активатора паров активных металлов, а в работе [45] – результаты ее применения при пайке в парах цинка. В последнем случае вышеприведенные формулы выглядят так:

$$\frac{D_{Zn} \cdot C_{Zn}}{\nu_{Zn}} = \frac{D_{ок} \cdot C_{ок}}{\nu_{ок}}, \quad (21)$$

где D_{Zn} и $D_{ок}$ – коэффициенты диффузии цинка и окислителя;
 C_{Zn} и $C_{ок}$ – молярная концентрация цинка и окислителя;
 ν_{Zn} и $\nu_{ок}$ – стехиометрические коэффициенты реакции окисления цинка:



где $Ок$ – окислитель (O_2 , CO_2 , H_2O и др.);
 R – восстановленное в результате реакции вещество (при окислении кислородом – отсутствует, при окислении парами воды – H_2 , при окислении диоксидом углерода – CO).

Коэффициенты диффузии в бинарной газовой смеси компонентов А и В определяются по формуле [56]:

$$D_{AB} = 1.891 \cdot T^{3/2} \cdot \frac{[(\mu_A + \mu_B) / \mu_A \cdot \mu_B]^{1/2}}{P \cdot \sigma_{AB}^2 \Omega_D}, \quad (23)$$

где D_{AB} – коэффициент диффузии, см²/с;

μ_A, μ_B - молекулярная масса компонентов;

T – температура, К;

P – давление, Па;

σ – характеристическое расстояние, нм;

Ω_D – интеграл столкновений, безразмерный.

Молярные концентрации цинка и окислителя в формуле можно заменить их парциальным давлением P по формуле:

$$C = \frac{P}{RT}, \quad (24)$$

где T – абсолютная температура;

R – универсальная газовая постоянная.

Парциальное давление паров цинка принимали равным давлению насыщенных паров P_{Zn}^H при данной температуре. При испарении цинка из латуни учитывали активность цинка в латуни a_{Zn}^λ . Давление окислителя пропорционально его содержанию в газовой среде:

$$P_{ок} = \frac{X_{ок} \cdot P_{ср}}{100}, \quad (25)$$

где $X_{ок}$ – содержание окислителя, % об.;

$P_{ср}$ – общее давление среды.

Подставляя (23, 24 и 25) в (21), а также учитывая разрежение газа при температуре эксперимента T_3 по сравнению с температурой T_0 , при которой происходит заполнение системы газом, получили формулу для расчета давления, при котором возможно распространение паров цинка в данной газовой среде:

$$P_{cp} = \frac{v_{ok} \cdot \sigma_{ok}^2 \cdot \Omega_{Dok}}{v_{Zn} \cdot \sigma_{Zn}^2 \cdot \Omega_{DZn}} \cdot \alpha_{Zn}^\lambda \cdot P_{Zn}^H \cdot \frac{100}{X_{ok}} \cdot K_{экв} \cdot \frac{T_3}{T_0} \sqrt{\frac{1/\mu_{Zn} + 1/\mu_{cp}}{1/\mu_{ok} + 1/\mu_{cp}}}, \quad (26)$$

где $K_{экв}$ учитывает эквивалентное действие одного окислителя по отношению ко всем окислителям, имеющимся в системе (например, кислорода в аргоне, где кроме того содержится некоторое количество водяных паров и CO_2).

По формуле (26) были рассчитаны условия начала испарения чистого цинка и цинка из латуни Л63 в аргоне, азоте, углекислом газе и воздухе [45]. Содержание основных окислительных компонентов в аргоне принимали по ГОСТ 10157-79 для аргона первого сорта. В среде с малым содержанием окислительных компонентов в газовой фазе следует считаться с возможностью их десорбции со стенок контейнера при нагреве. При экспериментальных исследованиях в интервале температур, в котором наиболее вероятна десорбция воды, иногда наблюдалось увеличение массы образца уже после начала испарения. Поэтому для аргона дополнительно провели оценку влияния десорбции воды на условия начала испарения. В расчете полагали, что слой молекул воды – порядка десяти молекулярных слоев [67], то есть 3,5 нм, а поверхность с учетом шероховатости равна трем видимым боковым поверхностям контейнера. При расчете условий создания активной паровой атмосферы цинка в азоте учитывали только содержание основного окислительного компонента – кислорода, принимая его равным 1% (азот технический второго сорта по ГОСТ 9293-74). При нагреве в CO_2 основным окислительным компонентом является сам углекислый газ, в

воздухе – кислород. Другие окислители в расчете не учитывали. За условия создания активной паровой атмосферы принимали температуру и давление, при которых по расчету поток испаряющегося цинка превышает поток окислительных компонентов газовой среды к испарителю, а в эксперименте – при которых начинается необратимое изменение массы образца. В качестве σ и Ω_D в расчете принимали параметры потенциала Леннарда-Джонса 12-6, используя данные для газов и методику расчета для смесей [7], [56]. При расчете параметров потенциала Леннарда-Джонса для паров цинка использовали данные о температуре фазовых переходов цинка [63] и связи параметров межмолекулярной потенциальной функции с температурой плавления и кипения [8].

В работе [45] показано хорошее совпадение результатов расчетов с экспериментальными данными, полученными при термомассометрических исследованиях при нагреве цинка в контейнере в различных средах, в том числе в воздухе (модифицированной воздушной среде).

2.3 Скорость испарения легкоиспаряющихся компонентов паяльной системы

Процессы испарения достаточно хорошо изучены для свободных капель жидкости на воздухе при комнатных температурах [66], в процессах вакуумной дистилляции [12], [39]. [64], испарения жидких теплоносителей [13], смесеобразования в дизелях [10] и т.д. В каждом из приложений теории испарения имеются свои особенности. Чтобы предложить модель испарения в нашем случае, необходимо, прежде всего, сопоставить с нашими условиями общие закономерности процесса испарения. Испарение легкоиспаряющихся компонентов припоя – одна из сложностей использования сравнительно медленного печного нагрева при пайке. В результате испарения изменяются физические и механические свойства соединения, появляются дефекты в шве, а может и не произойти расплавления припоя без существенного

перегрева выше начальной температуры плавления. С другой стороны, использование в качестве активаторов паров активных элементов (чаще всего – металлов) создает дополнительные возможности для очистки атмосферы пайки, активирования паяемых поверхностей, а в некоторых случаях – управления составом припоя. Поэтому процессы испарения играют большую роль при пайке и их исследованию также посвящен ряд работ. Известная формула Ленгмюра позволяет определить скорость парообразования, а скорость испарения совпадает со скоростью парообразования только в высоком вакууме, когда концентрацию газов и паров вблизи поверхности испарения можно считать равной нулю. В противном случае вследствие затруднения отвода испарившегося вещества скорость испарения станет меньше и будет определяться скоростью отвода паров от поверхности испарения. В работе [48] за основу была взята формула скорости диффузионно-конвективного изотермического переноса пара в инертном газе (формула Стефана). В связи с тем, что в реальных условиях пайки на пути парогазового потока от источника испаряющегося вещества имеется ряд препятствий (в частности паяемые детали, приспособления, герметизируемые затворы, технологические экраны в контейнере и диафрагмы на испарителе), уменьшающих скорость переноса, а следовательно и скорость испарения, была предложена методика расчета скорости испарения, учитывающая эти особенности. Скорость испарения I определяется по формуле:

$$I = \frac{D \frac{P_{\infty}}{RT} \ln \frac{P_{\infty}}{P_{\infty} - P_{v_0}}}{\frac{2}{Nu_1 \pi d \mu_1} + \sum_{i=2}^n \frac{L_i}{Nu_i F_i}}, \quad (27)$$

где D – коэффициент диффузии в системе пар – газовая среда;

P_{∞} – давление парогазовой смеси;

R – универсальная газовая постоянная;

T – абсолютная температура;

P_{v_0} – давление пара испаряющегося элемента у поверхности испарения;

Nu_1, Nu_2, \dots, Nu_i – критерий Нуссельта на соответствующем участке массопереноса;

d – диаметр испаряющейся капли (или характерный размер испаряющегося вещества);

μ_i – молекулярная масса парогазовой смеси на соответствующем участке массопереноса;

L_i, F_i – длина и площадь сечения i -го участка массопереноса.

Следует отметить, что согласно экспериментальным данным массовая скорость испарения цинка (г/с) при выдержке в каждом опыте примерно постоянна (лишь в конце наблюдается уменьшение скорости испарения вследствие значительного уменьшения площади испарения), что указывает на установление стационарного процесса, при котором поток испаряющегося вещества постоянен. Критерий Рейнольдса, определенный по экспериментальным величинам скорости испарения близок к нулю, при этом критерий Нуссельта стремится к 2 для испарения капли и к 3,66 для переноса внутри бесконечной трубы [65].

В дальнейшем предложенная методика получила развитие в работах [49], [28]. Результаты расчетов показывают, что на долю первой стадии массопереноса (вблизи испаряющейся капли) обычно приходится от 10 до 20 % общего сопротивления. Вводя коэффициент $K_{ст}=0,15$, можно упростить расчет по формуле.

Для газовой среды с большим содержанием окислительных компонентов необходимо учесть расход испаряющегося элемента на окисление. Это можно сделать, вводя эмпирические коэффициенты $K_{ок}$. Тогда формула (27) примет вид:

$$I = \frac{\pi d \mu_v [a + b(p_v / p_\infty)]}{RT} p_\infty D K_{CT} K_{OK} \ln \frac{p_\infty}{p_\infty - p_{V0}}, \quad (28)$$

где μ_v – молекулярная масса испаряющегося элемента;

K_{OK} – эмпирический коэффициент, учитывающий расход пара на окисление испаряющегося элемента;

$a = \mu_2 / \mu_v$, $b = 1 - \mu_2 / \mu_v$ (μ_2 – молекулярная масса газовой среды, в которой происходит испарение).

При поддержании в объеме пайки давления, которое ниже давления насыщенных паров испаряющегося элемента, фактическое среднее давление паров по всей длине переноса ниже давления газовой среды. Скорость испарения может быть рассчитана по формуле:

$$I = \frac{\alpha \pi D \mu_v p_v K_{CT} K_{OK}}{RT}, \quad (29)$$

где α – коэффициент, зависящий от отношения среднего давления паров к общему давлению в системе и равный (в частности при $p_v / p_\infty = 0.8$ $\alpha \approx 2$):

$$\frac{p_\infty \ln \frac{p_\infty - p_{V,\infty}}{p_\infty - p_{V,0}}}{p_v - p_{V,\infty}} \quad (30)$$

Расчеты по предложенным формулам дают удовлетворительную сходимость с экспериментальными данными по испарению цинка в условиях контейнерной пайки в аргоне, азоте, углекислом газе и модифицированной воздушной среде как в контейнере с резиновым уплотнением, так и в контейнере с засыпкой.

2.4 Насыщение заготовок припоя из паровой фазы

Одним из важных физико-химических процессов при пайке в модифицированной воздушной среде является взаимодействие парогазовой атмосферы с припоем. О возможных негативных последствиях испарения легкоиспаряемых компонентов из припоя говорилось в начале предыдущего подраздела. Однако возможен и обратный процесс, увеличение концентрации легкоиспаряемых элементов в припое вследствие насыщения заготовок припоя из паровой фазы. При этом становится возможным снятие ограничений на применение припоев, содержащих легкоиспаряющиеся компоненты, при печной пайке. Разработан ряд способов получения заданной концентрации легкоиспаряющегося компонента в припое. Кроме того, насыщение заготовок из паровой фазы – это один из вариантов получения припоя в процессе пайки, к преимуществам которого относятся [27]:

- расширение номенклатуры припоев, получение припоев нестандартного состава с необходимыми свойствами;
- облегчение операции размещения припоя перед пайкой (например, возможность получения припоев, содержащих хрупкие компоненты, с использованием пластичных заготовок и введением хрупких компонентов из паровой фазы);
- повышенная активность припоя в момент образования вследствие временного наличия свободных химических связей, что сказывается на их взаимодействии с паяемым материалом;
- использование особенностей кинетики образования припоя для получения некоторых специальных эффектов, например, заполнения увеличенных зазоров;
- повышение эксплуатационных характеристик паяного соединения, в частности механических свойств и температуры распайки в результате активизации взаимодействия припоя с паяемым материалом.

Особое значение управление составом припоя имеет при пайке медно-цинковыми припоями (а в настоящее время это один из наиболее распространенных вариантов пайки в модифицированной воздушной среде). Дело в том, что зависимость механических свойств медно-цинковых сплавов от концентрации цинка не линейна и имеет максимумы (по относительному удлинению – примерно при 32% цинка, по пределу прочности – примерно при 42% цинка) [18]. Поэтому достаточно большое внимание уделяется исследованию кинетики насыщения медных [44] и многокомпонентных (на основе меди) [35] заготовок цинком из паровой фазы. Установлено, в частности, что добавки никеля и олова существенно не влияют на кинетику насыщения цинком из паровой фазы. В работе [35] была поставлена задача разработать математическую модель этого процесса.

При разработке математической модели учитывали, что в процессе насыщения латуни при пайке в парах цинка, концентрация последнего возрастает в латуни до 40...45% вес., поэтому приближением для идеального раствора пользоваться нельзя, и перенос в расплаве осуществляется в основном конвективным путем. Для данных условий в работе было получено кинетическое уравнение, определяющее поток компонента раствора через межфазную поверхность. Для системы медь-цинк уравнение имеет следующий вид:

$$-\frac{dm_{Zn}}{d\tau} = S \left[\frac{V}{\beta} + \frac{RT(m_{Zn} + \frac{M_{Zn}}{M_{Cu}} m_{Cu})}{\beta^{\Gamma} p^o \gamma_{Zn} M_{Zn}} \right]^{-1} \left(m_{Zn} - \frac{m_{Zn} + \frac{M_{Zn}}{M_{Cu}} m_{Cu}}{\gamma_{Zn}} \frac{p}{p^o} \right) \quad (31)$$

Неизвестные переменные в нем – коэффициенты массопередачи атомов цинка в газовой фазе и в расплаве, соответственно β^{Γ} и β .

Для определения с помощью данного уравнения расчетных интегральных кинетических кривых насыщения латуни цинком применяли численный метод конечных разностей.

Для определения числовых значений кинетических констант процесса межфазного взаимодействия расплава латуни с парами цинка результаты экспериментальных работ были обработаны по следующей методике. Для каждой кинетической кривой при известных параметрах опыта (температура, давление, начальная масса меди) и произвольно заданных значениях кинетических констант процесса по математической модели с применением численного метода конечных разностей вычислялась расчетная масса латуни в зависимости от времени и затем определялась дисперсия адекватности модели. В качестве искомых значений кинетических констант принимали те, при которых отклонение расчетных значений от экспериментальных (значение дисперсии адекватности) минимально. Обработка экспериментальных точек по методу наименьших квадратов позволила рассчитать температурную зависимость коэффициента массопередачи в газовой фазе (32) и в расплаве (33):

$$\ln \beta^2 = 3,95 - 11094/T, \quad (32)$$

$$\ln \beta = 10,61 - 31384/T. \quad (33)$$

Проверка по критерию Фишера показала адекватность построенной математической модели реальному процессу.

Расчетные данные по составу припоя, полученные с использованием зависимости (31), хорошо совпадают с экспериментальным, полученными для данных режимов.

2.5 Разработка предложений по комплексному описанию физико-химических процессов при пайке в ограниченном объеме

Физико-химические процессы, происходящие при нагреве в контейнере (изменение состояния газов, испарение и конденсация отдельных компонентов припоя и основного материала, диффузия в парогазовой,

твердой и жидкой фазах, химические реакции окисления, восстановления, обмена и т.д.), тесно связаны между собой. Например, интенсивность испарения компонентов припоя или легкоиспаряющихся элементов, вводимых в контейнер в качестве активаторов, зависит от скорости отвода паров от поверхности, с которой происходит испарение. В свою очередь, отвод паров определяются как диффузией в паровой фазе, так и расходом паров на взаимодействие с газовой средой в контейнере, на легирование припоя из паровой фазы, возможным выходом парогазовой смеси из контейнера (при использовании контейнеров с засыпным затвором) или их конденсацией в более холодных частях системы (при использовании контейнера с "холодной" крышкой). От состава парогазовой атмосферы пайки зависит как активирование поверхности паяемого материала или его изменение для придания требуемых свойств поверхности изделия, так и состав, и механические свойства припоя и паяного соединения.

Учитывая бурное развитие вычислительной техники, в настоящее время можно поставить задачу комплексного изучения происходящих процессов на основе расчетно-экспериментальных моделей. Именно при нагреве в ограниченном объеме создаются предпосылки для создания расчетной модели происходящих процессов на основе балансов массы и энергии. При этом необходимо учитывать как возможные физико-химические процессы, так и особенности конструкции контейнера в каждом конкретном случае. Так при нагреве в контейнере, герметизируемом сваркой, баланс массы и энергии внутри контейнера является замкнутым. При нагреве в контейнере с засыпным затвором часть вещества и энергии будет теряться при нагреве вследствие термического расширения, при охлаждении возможно проникновение газов внутрь контейнера. В контейнере с "холодной" крышкой происходит потеря тепла за счет теплоотдачи с поверхности крышки и части контейнера, находящейся вне печи, возможен и некоторый перенос веществ по трубопроводам, связывающим контейнер с вакуумной или газовой системой.

К настоящему времени описание ряда физико-химических процессов, происходящих при пайке в модифицированной воздушной среде, отсутствует. К ним, в частности относятся химические реакции компонентов газовой среды с другими элементами паяльной системы и между собой. За основу при их математическом описании целесообразно взять подход, описанный в работе [65], тем более, что в ней рассматриваются некоторые интересующие нас реакции, например реакции с участием углерода и водорода (правда, в других условиях). Построение комплексной модели остается важной, но все-таки перспективной задачей. Но в то же время, для некоторых вариантов пайки в модифицированной воздушной среде накоплен большой экспериментальный материал, который позволяет ставить задачу получения эмпирических зависимостей качества соединений от технологических параметров и их оптимизации. Это, прежде всего, относится к пайке углеродистых сталей медно-цинковыми припоями с получением припоя при насыщении медной заготовки цинком из паровой фазы. Решению этой задачи и посвящен следующий раздел настоящей работы.

3 Определение зависимости качества паяных соединений от технологических факторов при пайке в парах цинка

Направления создания комплексной универсальной модели примерно понятны, однако задача это сложная и требующая большого времени. Вместе с тем, для некоторых наиболее изученных вариантов процесса можно сравнительно быстро создать эмпирические расчетные модели, связывающие качество паяных соединений с основными технологическими параметрами процесса. Такая модель позволит повысить качество паяных соединений и расширить область практического применения ускорить адаптацию общих технологических рекомендаций к конкретным условиям производства.

Одним из наиболее изученных технологических вариантов пайки в модифицированной воздушной среде является пайка углеродистых сталей латунию в парах цинка с использованием медной заготовки припоя. Причиной внимания к этому варианту является то, что использование недорогих латунных припоев при пайке углеродистых сталей позволяет получить высокие механические свойства соединений при сравнительно низких температурах пайки. Однако возможность испарения цинка из припоя при пайке накладывает ограничение на использование печного нагрева. При медленном нагреве возможно появление дефектов в шве либо вообще не происходит расплавления припоя при исходной температуре плавления припоя и требуется значительный перегрев, в свою очередь приводящий к снижению механических свойств припоя и паяных соединений. При одновременной пайке партии изделий, толстостенных или сравнительно крупногабаритных изделий при ограниченных возможностях оборудования обеспечить быстрый нагрев не удастся. Пайка в парах цинка – практически единственный способ, позволяющий снять ограничения на скорость нагрева при печной пайке латунными припоями. А получение латунных припоев при пайке в парах цинка из медной заготовки обеспечивает повышенную активность припоя, а также позволяет при необходимости заполнять

увеличенные зазоры. Наиболее простой вариант – пайка в контейнере с засыпным затвором с дополнительным размещением в контейнере древесноугольного карбюризатора, который служит в качестве активатора и одновременно позволяет регулировать содержание цинка в припое.

Первое математическое описание зависимости качества паяных соединений от технологических факторов при пайке в парах цинка предложено в работе [22]. На основе использования метода анализа размерностей с помощью математического планирования и обработки результатов эксперимента получены линейные зависимости параметров качества (относительной прочности, разрушающего усилия и коэффициента дефектности) от двух безразмерных комплексов: отношения температуры пайки к произведению скорости нагрева на время выдержки и отношения удельного количества карбюризатора на единицу объема к удельному количеству цинка на единицу объема. Однако было отмечено, что при использовании медно-цинковых припоев с помощью линейных моделей можно только приблизительно описать зависимости механических свойств паяных соединений.

Впоследствии получены зависимости параметров качества от факторов технологического процесса в отдельности и с использованием метода крутого восхождения был проведен поиск оптимальных режимов [29]. Однако при детальном анализе полученных результатов было высказано предположение, что требуемое содержание цинка и прочность соединений достигается на этих режимах в результате реиспарения цинка из припоя, а следовательно существует другая область оптимальных режимов при меньшей температуре и времени пайки.

Работы были продолжены, был проведен сначала дробный [33], а затем полный факторный эксперимент [34] при более экономных режимах (при уменьшении температуры пайки, времени выдержки и количества цинка). Однако, как показала оценка адекватности полученных уравнений, их

точность в большинстве случаев оказалась недостаточной, в связи с чем было принято решение перейти к планированию второго порядка [32].

3.1 Методика эксперимента

Исследования проводили на паяных образцах типа IV согласно ГОСТ 28830-90 из стали Ст. 3, собранных из заготовок размерами 60×10×3 мм.

В качестве выходных параметров (параметров качества паяных соединений) использовали:

- разрушающее усилие;
- прочность паяных нахлесточных соединений на растяжение (с учетом деформации образцов при испытании и появления изгибающих напряжений нельзя рассматривать эти напряжения как напряжения среза, их определяли как отношение разрушающей нагрузки к фактической площади разрушения);
- коэффициент заполнения зазора (отношение площади заполнения зазора к площади нахлестки);
- коэффициент дефектности (отношение площади дефектов в шве после разрушения к площади разрыва).

В результате ранее проведенных исследований было установлено, что основными технологическими факторами, влияющими на качество соединений при пайке углеродистых сталей в парах цинка, являются:

- температура пайки,
- время выдержки,
- скорость нагрева при температурах выше 900°C,
- количество цинка,
- количество карбюризатора.

Уровни факторов при проведении полного факторного эксперимента (основная серия) приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Факторы планирования эксперимента

Факторы эксперимента	Средний уровень фактора Z	Интервал варьирования h	Минимальный уровень фактора Z_{\min}	Максимальный уровень фактора Z_{\max}
X_1 – удельное количество цинка, г/л	3	1	2	4
X_2 – удельное количество карбюризатора, г/л	7	3	4	10
X_3 – время выдержки, мин.	5	3	2	8
X_4 – температура пайки, °С	930	20	910	950
X_5 – скорость нагрева при температурах выше 900 °С, °С/мин	10	5	5	15

Для получения более объективного результата (исключения систематических ошибок) опыты проводились в случайном порядке.

Последовательность операций при проведении каждого опыта:

- подготовка поверхности (исходя из состояния образцов и с учетом ранее полученных результатов, был выбран следующий способ подготовки их поверхности: травление в соляной кислоте, промывка, протирка тканью, непосредственно перед пайкой образцы и припой обезжировали ацетоном);
- сборка (на образцы наносили нумерацию пар, образцы, припой, активаторы цинк и карбюризатор взвешивали; номинальная величина нахлестки составляла 3 мм; в качестве заготовки припоя использовали медь в виде проволоки диаметром 0,5 мм длиной по ширине образца; образцы и припой фиксировались в струбцине; затем струбцину укладывали на дно контейнера, рядом ставили тигли с активаторами, закрывали крышку контейнера, засыпали песок и карбюризатор в затвор контейнера в соотношении, соответствующем [3];
- нагрев (контейнер помещали в предварительно разогретую печь и производился нагрев до заданной температуры пайки с заданной

скоростью при температурах выше 900 °С, выдерживали заданное время);

– охлаждение (контейнер извлекали из печи и производили его охлаждение на воздухе до комнатной температуры);

– определение выходных параметров (после извлечения образцов из контейнера проводили их внешний осмотр, взвешивание; образцы испытывали на разрывной машин УММ-5; определяли фактическую площадь разрушения и площадь дефектов, коэффициент заполнения зазора и коэффициент дефектности).

3.2 Вывод и анализ уравнений регрессии

После проведения полного факторного эксперимента были получены уравнения регрессии, по которым были сделаны выводы о том, что все выбранные технологические параметры оказывают влияние на те или иные показатели качества. Однако, как показала оценка адекватности полученных уравнений, их точность в большинстве случаев оказалась недостаточной.

Одной из причин этого может быть нелинейная зависимость механических свойств припоя от концентрации цинка в припое.

Для детального изучения области оптимума и участков поверхности отклика со значительной кривизной линейная модель становится неадекватной. В таких случаях для математического описания может быть достаточно полинома второго порядка, реже третьего порядка, полученного используя планы соответственно второго и третьего порядков.

Планы 2-го порядка позволяют получить математическое описание в виде полной квадратичной модели, содержащей кроме основных эффектов b_i все парные взаимодействия b_{ij} и квадратичные эффекты b_{ii} .

$$y(x_1, x_2, \dots, x_n) = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^n b_{ii} x_i^2 \quad (34)$$

Подобные планы применяют либо в том случае, когда использование планирования первого порядка не позволило получить адекватную регрессионную модель, также для выяснения необходимости ее усложнения, либо если заранее известно, что объект исследования обладает существенными нелинейными свойствами.

Планы 2^k не могут обеспечить получение отдельных оценок коэффициентов b_{jj} при квадратичных функциях и коэффициента b_0 .

Применение полного факторного эксперимента типа 3^k для получения отдельных оценок коэффициентов полинома второго порядка не является рациональным, так как планирование на трех уровнях характеризуется резким увеличением объема эксперимента.

Целесообразнее для этой цели использовать композиционный план, образованный путем добавления некоторого количества специальных точек к «ядру», состоящему из планов 2^k или 2^{k-p} . Если к «ядру» добавить точку в центре плана с координатами $(0, 0 \dots 0)$ и $2k$ так называемых «звездных» точек с координатами $(\pm\alpha, 0 \dots 0)$, $(0, \pm\alpha, \dots)$, ..., $(0, 0 \dots \pm\alpha)$, то получим центральный композиционный план, предложенный Боксом. В качестве ядра используются точки ПФЭ – вершины квадрата и куба соответственно (рисунок 16).

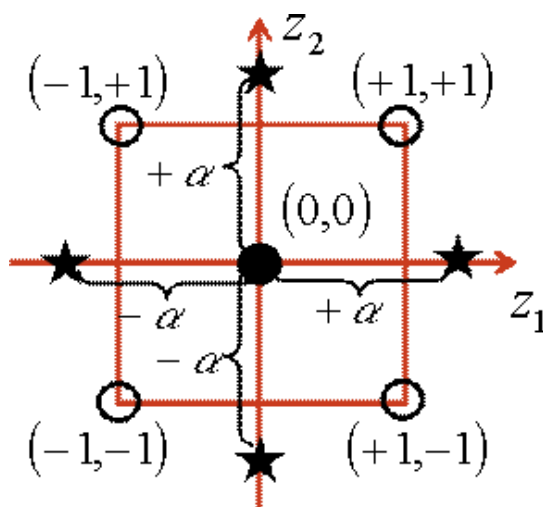


Рисунок 16 – Композиционный план второго порядка для двух факторов

Используют эти планы обычно на заключительном этапе исследования: при описании экспериментальной области в ситуациях, когда отсутствует априорная информация об объекте и его полиномиальную модель приходится подбирать последовательно, начиная с простейшего линейного уравнения, которое затем достраивается до полной квадратичной модели. В таких случаях применение композиционных планов оказывается наиболее выгодным по числу опытов.

В зависимости от применяемого критерия оптимальности различают ортогональное и рототабельное композиционное планирование. Рассмотрим ортогональное композиционное планирование, в котором в силу ортогональности матрицы плана все коэффициенты квадратичной модели оцениваются независимо друг от друга.

По таблице 3 определяют значение звездного плеча.

Таблица 3 – Звездное плечо (ортогональный план)

n	2	3	4	5	6	7	8
α	1	1,215	1,414	1,596	1,761	1,909	2,045
a	0,667	0,73	0,8	0,86	0,91	0,946	0,968
N	9	15	25	43	77	143	273

По результатам проведенных по матрице планирования опытов наименьшее влияние на выходные параметры из всех рассмотренных факторов оказывает скорость нагрева (зафиксировано ее влияние только на коэффициент дефектности). Поэтому при составлении композиционного плана для определения коэффициентов перед слагаемыми второго порядка матрица была построена только для первых четырех факторов и проведены опыты в звездных точках при значениях этих факторов $\pm 1,41$, а также в центральной точке плана (таблица 4). Эти опыты проводились при средних значениях скорости нагрева.

Таблица 4 – Условия проведения дополнительных опытов

Zn	к	t	T	V
1,41	0	0	0	0
-1,41	0	0	0	0
0	1,41	0	0	0
0	-1,41	0	0	0
0	0	1,41	0	0
0	0	-1,41	0	0
0	0	0	1,41	0
0	0	0	-1,41	0
0	0	0	0	0

Параметры, влияющие на качество паяного соединения, при проведении опытов второго порядка приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Значения параметров для плана второго порядка

Параметр		z	h*1,41	Z _{min}	Z _{max}
X ₁	Удельное количество цинка, г/л	3	1,41	1,59	4,41
X ₂	Удельное количество карбюризатора, г/л	7	4,23	2,77	11,23
X ₃	Время выдержки, мин.	5	4,23	0,77	9,23
X ₄	Температура, °C	930	28,2	901,8	958,2

Результаты опытов были статистически обработаны в соответствии с рекомендациями [1], [14], [15] и приводятся в настоящей работе. В связи с неравномерным дублированием опытов однородность дисперсий оценивали по критерию Бартлета. Значимость полученных коэффициентов оценивали по критерию Стьюдента, а адекватность моделей - по критерию Фишера.

При проведении опытов наблюдалась хорошая воспроизводимость результатов, т.е. внутри каждого опыта (одновременно паялись три образца) разброс значений был невелик (рисунки 17 – 20).



Рисунок 17 – Результаты дополнительных опытов (разрушающее усилие)



Рисунок 18 – Результаты дополнительных опытов (прочность)

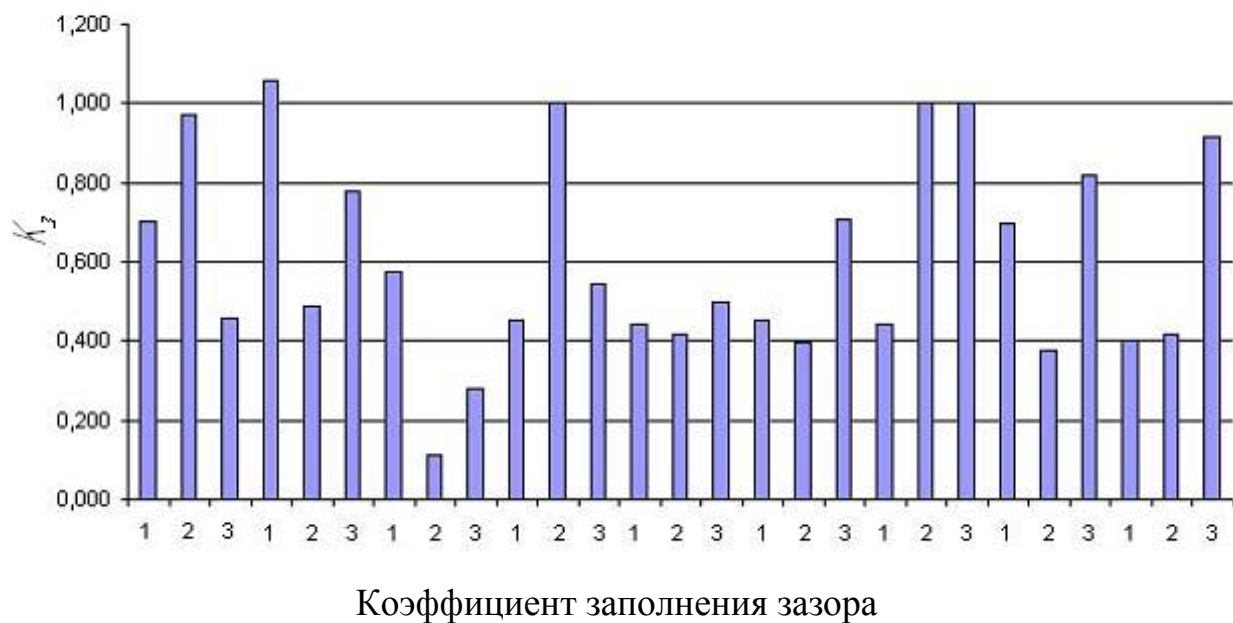


Рисунок 19 – Результаты дополнительных опытов (коэффициент заполнения зазора)



Рисунок 20 – Результаты дополнительных опытов (коэффициент дефектности)

В результате проведенных расчетов были получены следующие зависимости (представлены только значимые коэффициенты).

Уравнение регрессии по разрушающему усилию:

$$y=1636,915+59,465 \cdot X_1+80,443 \cdot X_2+133,984 \cdot X_3+184,585 \cdot X_4+44,135 \cdot X_2 \cdot X_3-184,321 \cdot X_1^2-238,488 \cdot X_2^2-300,988 \cdot X_3^2-217,238 \cdot X_4^2-50,677 X_2 \cdot X_3 \cdot X_4 \quad (35)$$

Уравнение регрессии по прочности на растяжение:

$$y=36,7746+2,081 \cdot X_2+4,287 \cdot X_3+4,958 \cdot X_4+1,525 \cdot X_2 \cdot X_3-5,172 \cdot X_1^2-3,612 \cdot X_2^2-5,441 \cdot X_3^2-3,293 \cdot X_4^2 \quad (36)$$

Уравнение регрессии по коэффициенту заполнения зазора:

$$y=0,6015+0,066 \cdot X_2-0,086 \cdot X_2 \cdot X_4-0,066 X_3 \cdot X_4+0,064 \cdot X_1^2-0,065 \cdot X_3^2 \quad (37)$$

Уравнение регрессии по коэффициенту дефектности:

$$y=0,06817+0,013 \cdot X_2+0,015 \cdot X_2 \cdot X_3-0,021 \cdot X_4^2 \quad (38)$$

Анализ полученных зависимостей показывает, что значимыми оказались и квадратичные члены уравнения, и многие двойные, а в одном случае и тройной коэффициент взаимодействия. Наибольшее влияние оказывают температура пайки и время выдержки.

Рассчитанные по приведенным зависимостям значения показателей качества удовлетворительно согласуются с экспериментальными результатами (рисунки 21 – 24, приведены средние экспериментальные значения по соответствующему опыту), что подтверждает и статистическая обработка (расчетные значения критерия Фишера во всех случаях ниже соответствующих табличных значений). Таким образом, полученные математические модели могут использоваться для оценки параметров качества паяных соединений при тех или иных режимах, а также для управления качеством.

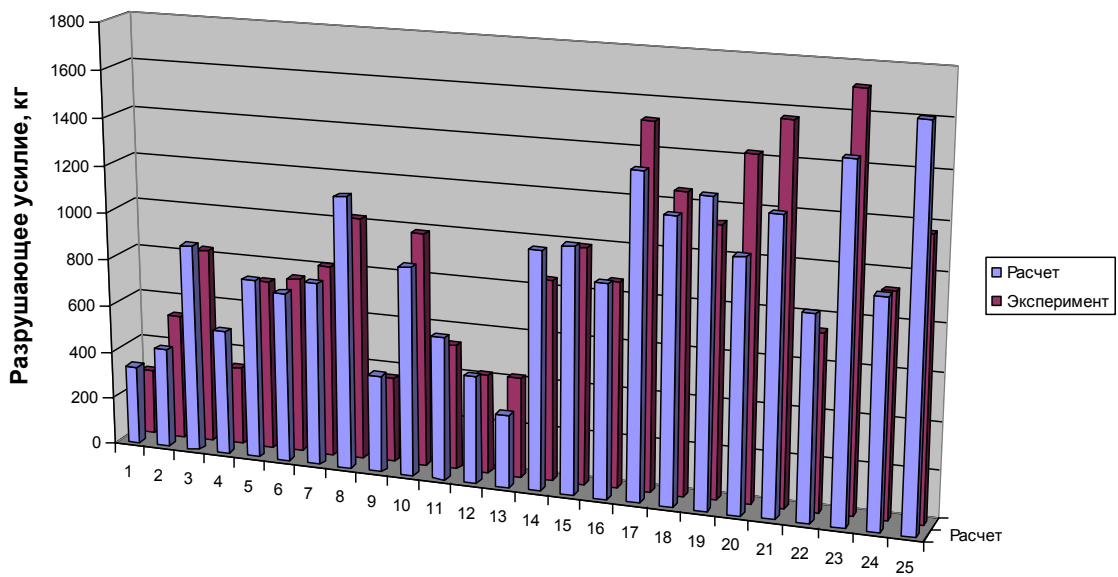


Рисунок 21 – Разрушающие усилия, кгс

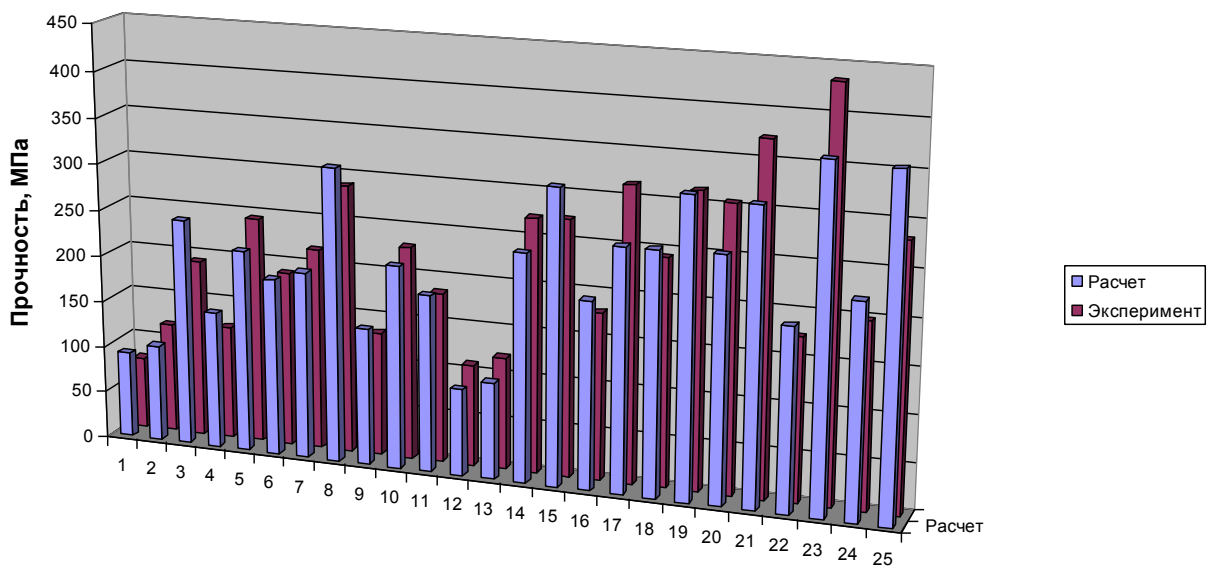


Рисунок 22 – Прочность при испытаниях на растяжение, МПа

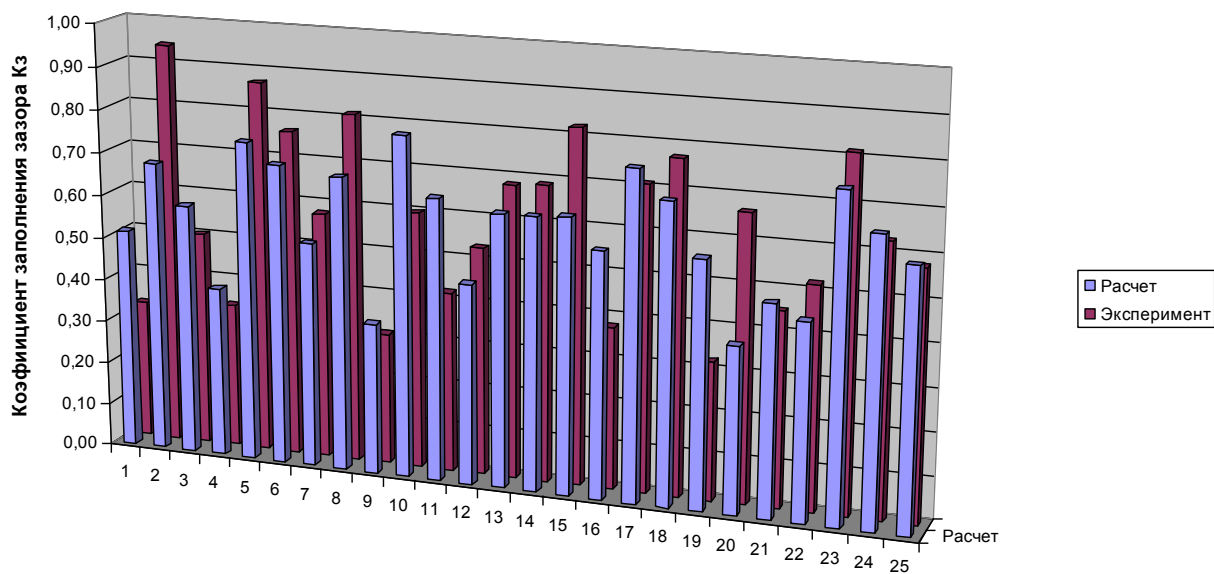


Рисунок 23 – Коэффициент заполнения зазора.

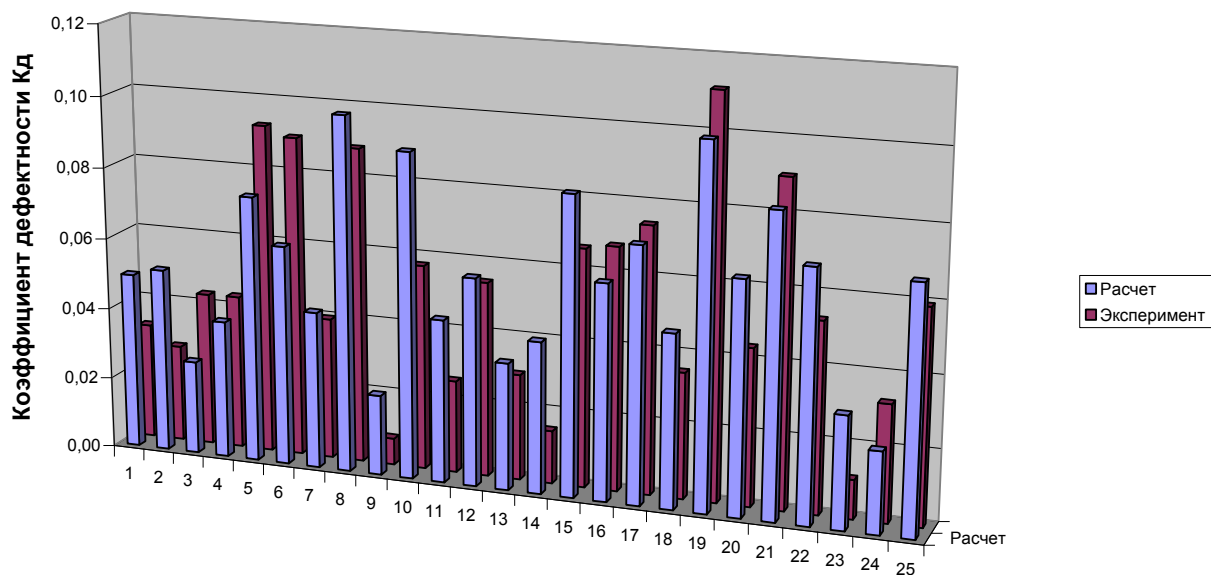


Рисунок 24 – Коэффициент дефектности.

3.3 Оптимизация технологических параметров пайки в парах цинка

Нахождение максимумов полученных уравнений регрессии было осуществлено с помощью компьютерной программы. Для создания программного обеспечения была использована среда программирования Borland Delphi 7 – это среда разработки программ, ориентированных на работу в операционных системах семейства Windows. Программы в Delphi создаются на основе современной технологии визуального проектирования, которая, в свою очередь, базируется на идеях объектно-ориентированного программирования. Программы в Delphi пишутся на языке Object Pascal. Часть программного кода представлена на рисунке 25.

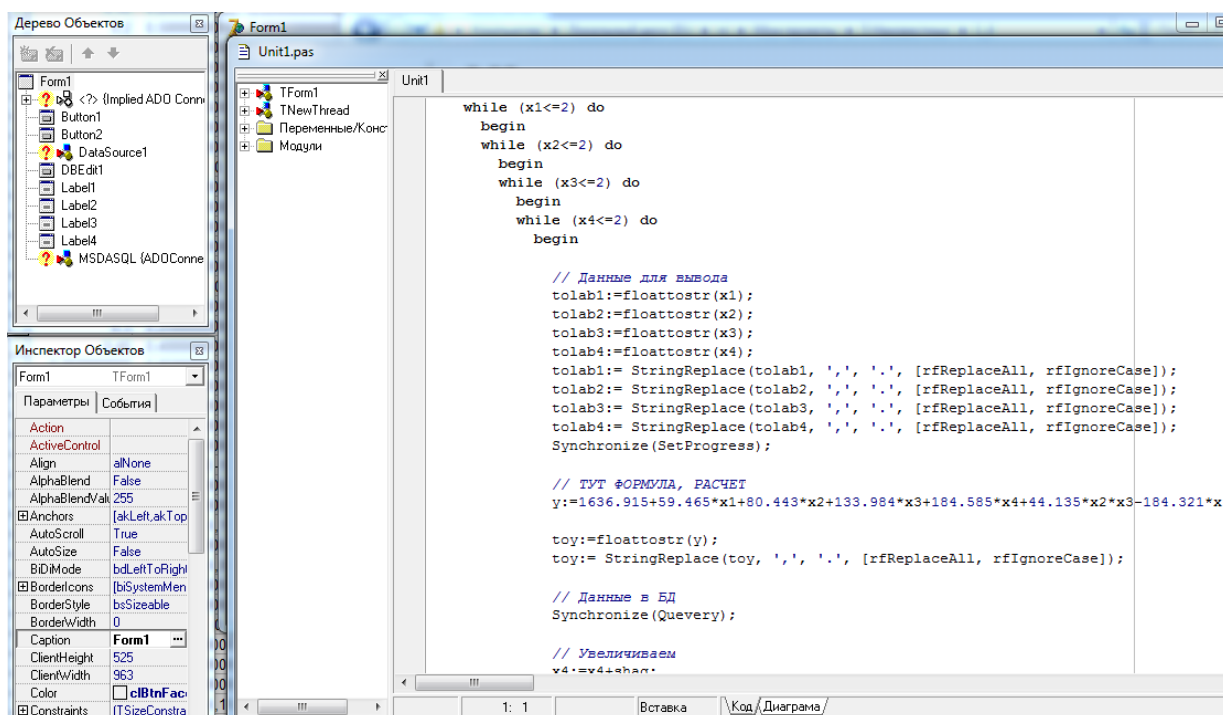


Рисунок 25 – Программный код

Интерфейс программы представлен на рисунке 26.

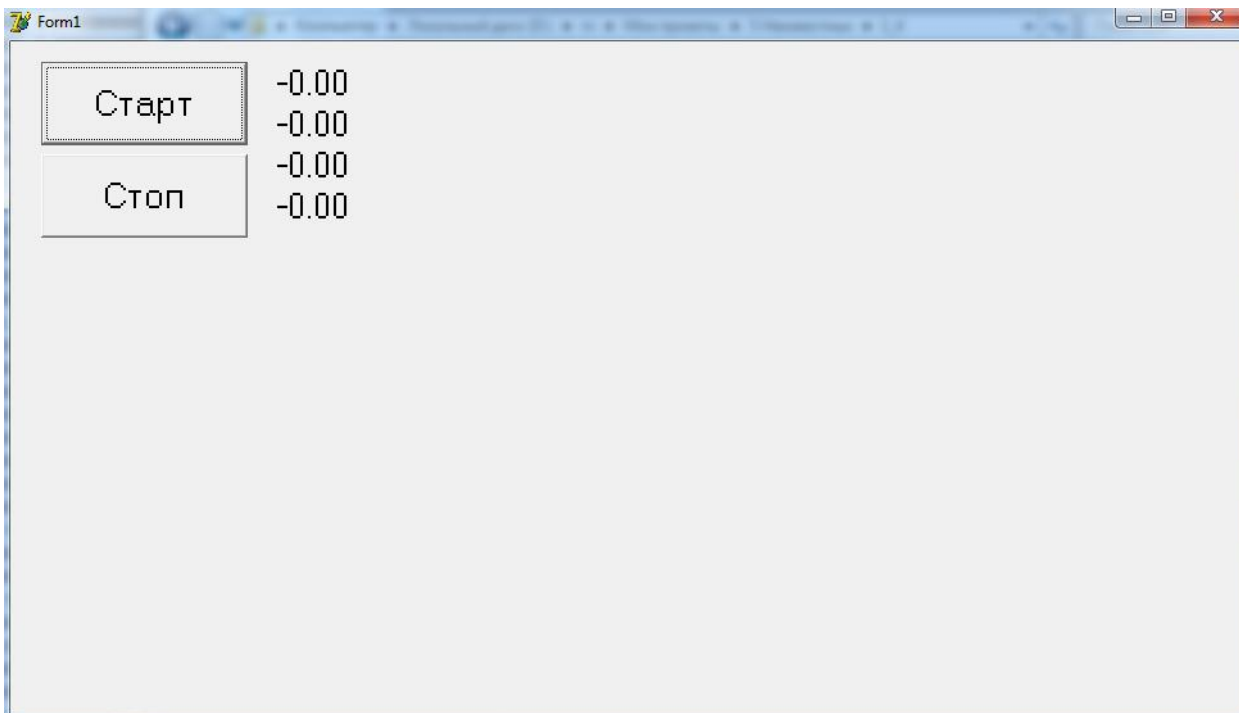


Рисунок 26 – Интерфейс программы

Программа поиска максимумов функций, описанных уравнениями, основана на методе перебора. Программа поочередно перебирает и рассчитывает значения функции при условных значениях $-2 \leq X \leq 2$, создавая базу данных, содержащую все полученные значения.

Из полученных баз данных (каждое уравнение имеет свою базу) были выделены максимумы, которые необходимо перевести в натуральные единицы (температура, масса, время). На рисунке 27 представлен внешний вид полученных баз (таблиц).

	x1	x2	x3	x4	y
	0	-2	-2	-1,7	0,04148
	0	-2	-2	-1,65	0,0449975
	0	-2	-2	-1,6	0,04841
	0	-2	-2	-1,55	0,0517175
	0	-2	-2	-1,5	0,05492
	0	-2	-2	-1,45	0,0580175
	0	-2	-2	-1,4	0,06101
	0	-2	-2	-1,35	0,0638975
	0	-2	-2	-1,3	0,06668
	0	-2	-2	-1,25	0,0693575
	0	-2	-2	-1,2	0,07193
	0	-2	-2	-1,15	0,0743975
	0	-2	-2	-1,1	0,07676
	0	-2	-2	-1,05	0,0790175
	0	-2	-2	-1	0,08117
	0	-2	-2	-0,95	0,0832175
	0	-2	-2	-0,9	0,08516
	0	-2	-2	-0,85	0,0869975
	0	-2	-2	-0,8	0,08873
	0	-2	-2	-0,75	0,0903575
	0	-2	-2	-0,7	0,09188
	0	-2	-2	-0,65	0,0932975
	0	-2	-2	-0,6	0,09461
	0	-2	-2	-0,55	0,0958175
	0	-2	-2	-0,5	0,09692
	0	-2	-2	-0,45	0,0979175
	0	-2	-2	-0,4	0,09881
	0	-2	-2	-0,35	0,0995975

Рисунок 27 – Внешний вид полученных таблиц

По данным таблиц, полученных в результате работы программы по нахождению экстремумов функций (уравнений регрессии), по разрушающему усилию, по прочности, по коэффициенту заполнения зазора выявлялись максимумы функций, а по коэффициенту дефектности – минимумы.

С помощью программы, написанной для нахождения максимумов функций 35, 36, 37, 38, были получены базы (таблицы) данных со значениями всех неизвестных X_1 , X_2 , X_3 и X_4 в интервале от -2 до 2.

Полученные значения переводились в натуральные величины с помощью формулы 39.

$$r = Z_i + h_i \cdot X_i, \quad (39)$$

где Z_i – среднее значение i -го фактора,

h_i – интервал варьирования i -го фактора,

X_i – условное значение i -го фактора в таблице.

Максимумы (разрушающее усилие):

а) $y=1701-1703$:

- 1) $X_1=0,1-0,2$ 3,1-3,2 г/л,
- 2) $X_2=0,15-0,25$ 7,45-7,75 г/л,
- 3) $X_3=0,20-0,25$ 5,60-5,75 мин.,
- 4) $X_4=0,35-0,45$ 937-939 °С;

б) $y=1617,7-1617,8$:

- 1) $X_1= - 0,25 - - 0,15$ 2,75-2,85 г/л,
- 2) $X_2=0,35-0,55$ 8,05-8,65 г/л,
- 3) $X_3= -0,20-0,05$ 4,40-5,15 мин.,
- 4) $X_4=0,2-0,3$ 934-936 °С;

в) $y=1640-1640,98$:

- 1) $X_1=- 0,25 - - 0,15$ 2,75-2,85г/л,
- 2) $X_2=0,05-0,35$ 7,15-8,05 г/л,
- 3) $X_3= 0,10-0,35$ 5,30-6,05 мин.,
- 4) $X_4=0,1-0,25$ 932-935 °С;

г) $y=1663-1663,98$:

- 1) $X_1=0,35-0,40$ 3,35-3,40 г/л,
- 2) $X_2=0,35-0,40$ 8,05-8,20 г/л,
- 3) $X_3= 0,35-0,45$ 6,05-6,35 мин.,
- 4) $X_4=0,55-0,70$ 941-944 °С.

Максимумы (прочность):

а) $y=39,99-39,94$:

- 1) $X_1=0$ 3 г/л,
- 2) $X_2=0,35-0,40$ 8,05-8,20 г/л,
- 3) $X_3= 0,40-0,45$ 6,20-6,35 мин.,

4) $X_4=0,75-0,80$ 945-946 °C;

б) $y=39,97-39,94$:

1) $X_1= -0,5 - -0,1$ 2,5-2,9 г/л,

2) $X_2=0,40-0,45$ 8,20-8,35 г/л,

3) $X_3= 0,45-0,50$ 6,35-6,5 мин.,

4) $X_4=0,80-0,85$ 946-947°C;

в) $y=39,823-39,826$:

1) $X_1= 0,05-0,15$ 3,05-3,15 г/л,

2) $X_2=0,25-0,45$ 7,75-8,35 г/л,

3) $X_3= 0,30-0,50$ 5,9-6,5 мин.,

4) $X_4=0,55-0,85$ 941-947°C;

г) $y=36,88$:

1) $X_1= 0,3$ 3,3 г/л,

2) $X_2=0,25$ 7,75 г/л,

3) $X_3= 1$ 8 мин.,

4) $X_4=1,25$ 955°C.

Максимумы (коэффициент заполнения зазора):

а) $y=1,383-1,386$:

1) $X_1= -2$ 1 г/л,

2) $X_2=1,95$ 12,85 г/л,

3) $X_3= 0,95-1,05$ 7,85-8,15 мин.,

4) $X_4= -2$ 890°C;

б) $y=1$:

1) $X_1= -2$ 1 г/л,

2) $X_2=1$ 10 г/л,

3) $X_3= -0,5$ 5,5 мин.,

4) $X_4= -1,75$ 895°C;

в) $y=1$:

1) $X_1= 1,85$ 4,85 г/л,

2) $X_2=1,65$ 11,95 г/л,

3) $X_3 = 1,5 \quad 9,5 \text{ мин.}$,

4) $X_4 = -0,9 \quad 912^\circ\text{C}$;

г) $y=1$:

1) $X_1 = 0,15 \quad 3,15 \text{ г/л}$,

2) $X_2 = 1,6 \quad 11,8 \text{ г/л}$,

3) $X_3 = 0,2 \quad 5,6 \text{ мин.}$,

4) $X_4 = -1,95 \quad 891^\circ\text{C}$.

Минимумы (коэффициент дефектности):

а) $y=0,001$:

1) $X_1 = 0 \quad 3 \text{ г/л}$,

2) $X_2 = -0,5 \quad 5,5 \text{ г/л}$,

3) $X_3 = -0,85 \quad 2,45 \text{ мин.}$,

4) $X_4 = 1,8 \quad 966^\circ\text{C}$;

б) $y=0,001$:

1) $X_1 = 0 \quad 3 \text{ г/л}$,

2) $X_2 = -1,55 \quad 2,35 \text{ г/л}$,

3) $X_3 = 1,25 \quad 8,75 \text{ мин.}$,

4) $X_4 = 0,95 \quad 949^\circ\text{C}$;

в) $y=0,001$:

1) $X_1 = 0 \quad 3 \text{ г/л}$,

2) $X_2 = 0,25 \quad 7,75 \text{ г/л}$,

3) $X_3 = -0,9 \quad 2,3 \text{ мин.}$,

4) $X_4 = -1,8 \quad 894^\circ\text{C}$

г) $y=0,001$:

1) $X_1 = 0 \quad 3 \text{ г/л}$,

2) $X_2 = -1,8 \quad 1,6 \text{ г/л}$,

3) $X_3 = 1,65 \quad 9,95 \text{ мин.}$,

4) $X_4 = 0,1 \quad 932^\circ\text{C}$.

Объединив полученные результаты, можно найти совпадения областей X для первых двух уравнений (разрушающее усилие и прочность):

- $X_1 = 0,35-0,40$ 3,35-3,40 г/л,
- $X_2 = 0,35-0,40$ 8,05-8,20 г/л,
- $X_3 = 0,35-0,45$ 6,05- 6,35 мин.,
- $X_4 = 0,55-0,70$ 941-944°С.

При выборе области режимов необходимо учитывать наиболее важные показатели для конкретного изделия.

Выводы:

- использование планирования второго порядка позволило получить достаточно точные математические модели, описывающие влияние технологических факторов на прочность и дефектность паяных соединений при пайке в парах цинка;
- полученные математические модели могут использоваться для прогнозирования и управления качеством паяных соединений;
- предложенные методы оптимизации режимов пайки позволяют подобрать режим пайки в зависимости от важности того или иного показателя качества или их совокупности для конкретного изделия [31].

4 Поиск активаторов для пайки высоколегированных сталей

Как известно, при пайке в модифицированной воздушной среде одними из важных технологических факторов являются вид и количество активатора(ов). Если при пайке углеродистых сталей в парах цинка требуемое качество обеспечивает использование в качестве активаторов цинка и древесноугольного карбюризатора, то при пайке более химически активных материалов, в частности аустенитных нержавеющей сталей, этого оказывается недостаточно. Поэтому проводятся исследования, направленные на поиск новых активаторов.

4.1 Методика и результаты исследований

Пайка нержавеющей стали усложнена наличием на ее поверхности трудноудаляемой оксидной пленки, состоящей в основном из оксида хрома Cr_2O_3 .

Учитывая, что для удаления оксидной пленки с поверхности нержавеющей стали необходимо использовать активные флюсы, которые необходимо обязательно отмывать от готового изделия, бесфлюсовая пайка с использованием активаторов является перспективным решением некоторых проблем. При использовании активаторов при пайке в модифицированной воздушной среде может обеспечиваться не местная, как это происходит при использовании флюсов, а общая защита паяемого изделия в процессе пайки. Применение флюсов, содержащих вредные и ядовитые компоненты, оказывает негативное влияние на здоровье человека, проводящего пайку (газовыми горелками, индукционный нагрев). При пайке в контейнере все вредные вещества находятся в замкнутом объеме и не оказывают негативного влияния на человека.

Несколько лет назад на кафедре «Сварка, обработка материалов давлением и родственные процессы», секция «Пайка» был проведен ряд

успешных экспериментов по бесфлюсовой пайке нержавеющей стали. Они состояли в том, что образцы из нержавеющей стали паялись латунию в парах цинка с добавлением активатора. В результате были получены качественные и прочные (разрыв происходил по основному металлу) паяные соединения. Проблема состояла в том, что состав применяемого активатора был неизвестен, он уточнялся в лабораториях.

Для дальнейших исследований были рассмотрены следующие активаторы и их свойства:

- $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$,
- TiH_2 ,
- Na_2SiF_6 ,
- KBF_4 ,
- комплексный активатор.

Применение того или иного вида активатора требует наличия знаний о его свойствах. Каждое вещество может проявлять свою активность при различных условиях (температура, атмосфера, давление, время), а в результате может быть как полезно, так и бесполезно для процесса, в котором оно применяется. Для того чтобы определить при каких условиях проводить процесс пайки, в котором действие активатора будет положительно влиять на качество соединения, необходимо определить при каких условиях, прежде всего температуре, активатор будет более активен.

Необходимо провести исследования по выявлению температурных интервалов активности активаторов.

Исследования производились с использованием термомассетрической установки, схема которой представлена на рисунках 28 и 29.

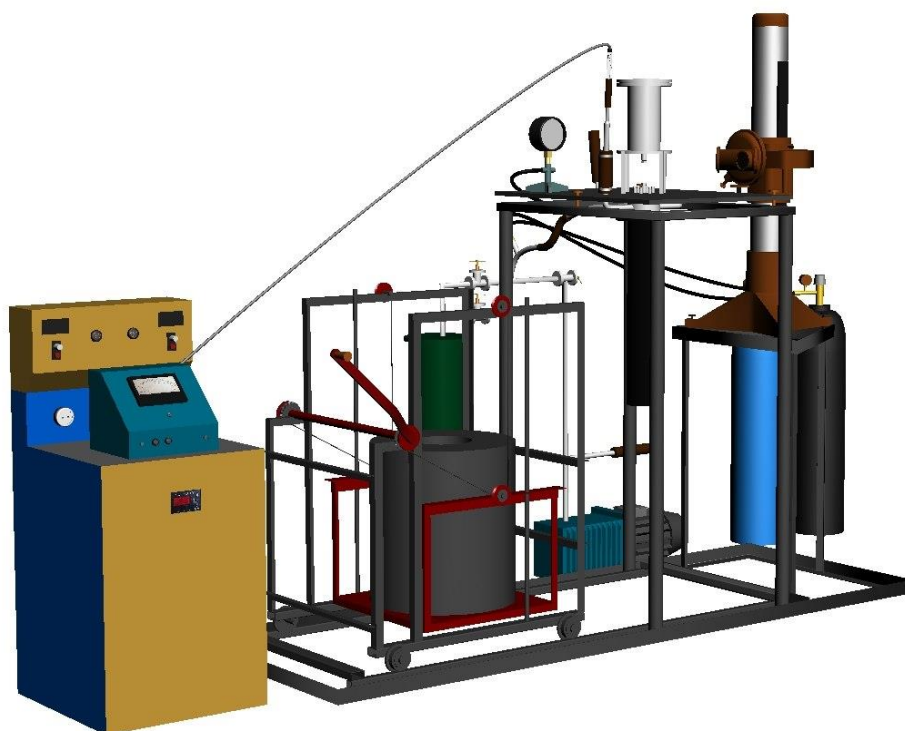


Рисунок 28 – Схема термомассометрической установки

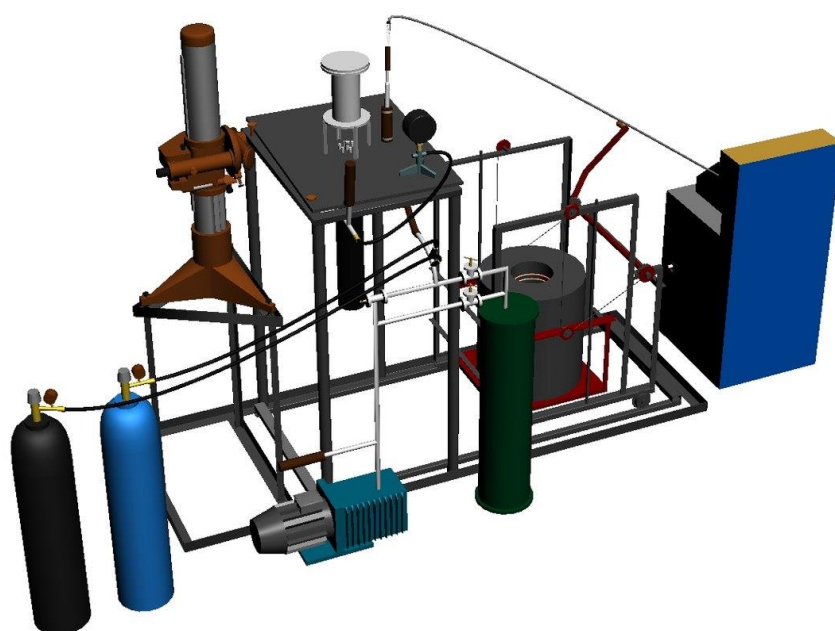
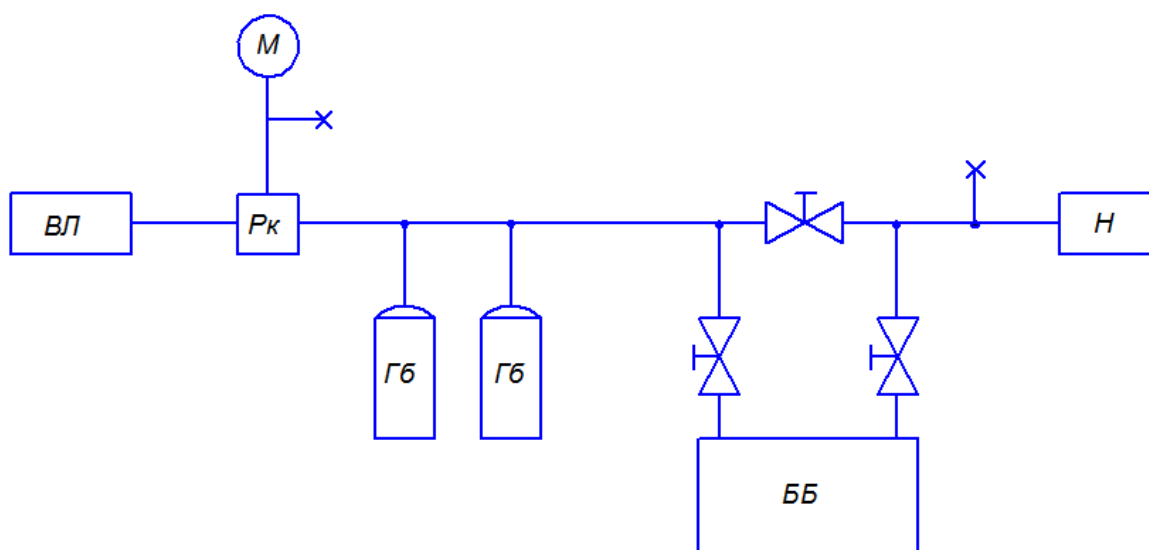


Рисунок 29 – Схема термомассометрической установки

Схема вакуумной системы установки представлена на рисунке 30.



Гб – газовый баллон, ББ – буферный баллон, М – манометр, Рк – рабочая камера, Н – насос, ВЛ – вакуумметрическая лампа

Рисунок 30 – Схема вакуумной системы

Для опытов были изготовлены специальные тигли из нержавеющей стали и графита (рисунок 31 и рисунок 32).



Рисунок 31 – Тигель из нержавеющей стали



Рисунок 32 – Графитовый тигель

Последовательность операций при проведении опыта:

- активатор укладывается в тигель;
- тигель с активатором взвешивается;
- снимаются показания катетометра без груза и с грузом;
- контейнер одевается на тигель с термопарами;
- контейнер закрепляется специальными болтами и герметизируется с помощью резиновых прокладок, находящихся на фланце контейнера;
- в процессе нагрева снимаются показания катетометра, секундомера и потенциометра;
- при достижении необходимой температуры нагрев прекращается;
- тигель вместе с контейнером охлаждается до комнатной температуры;
- тигель извлекается из контейнера и взвешивается;
- производятся расчеты.

В каждом опыте снимались показания изменения положения индикатора на нити подвеса, температуры и времени, при которых они

происходили. Посчитаны значения изменения массы (m_i) в каждый момент времени.

Изменение массы по результатам взвешивания до и после опыта:

$$\Delta m = m_k - m_n, \quad (40)$$

Изменение положения индикатора:

$$\Delta l = l_k - l_n, \quad (41)$$

$$\frac{\Delta m}{\Delta l} = k, \quad (42)$$

Изменение положения индикатора катетометра в каждый момент времени:

$$\Delta l_i = l_i - l_n, \quad (43)$$

Изменение массы в каждый момент времени:

$$m_i = k \cdot \Delta l_i \quad (44)$$

По результатам каждого опыта строилась таблица и график изменения массы активатора при нагреве.

Далее приведены данные о результатах опытов.

Активатор $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$ (опыт №1):

– $m_1 = 7,341$ г.;

– $m_b = 2,673$ г.;

– $m_k = 8,685$ г.;

– $m_{\text{исп}} = 1,329$;

– $k = 0,25856$.

Подробные результаты измерений и расчетов приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Результаты первого опыта

t, сек	T, °C	l	Δl_i	m_i
0	27	140,465	0	0
255	100	140,465	0	0
447	200	140,465	0	0
664	300	140,955	0,49	0,126695
776	343	142,445	1,98	0,511949
896	387	142,725	2,26	0,584346
938	400	142,725	2,26	0,584346
1025	430	144,685	4,22	1,091125
1274	505	144,685	4,22	1,091125
1667	600	144,685	4,22	1,091125
2159	700	144,685	4,22	1,091125
2256	716	145,095	4,63	1,197134
2768	800	145,095	4,63	1,197134
3506	900	145,095	4,63	1,197134
3953	950	145,095	4,63	1,197134
4054	693	145,605	5,14	1,329000

Графическая интерпретация результатов опыта показана на рисунке 33.

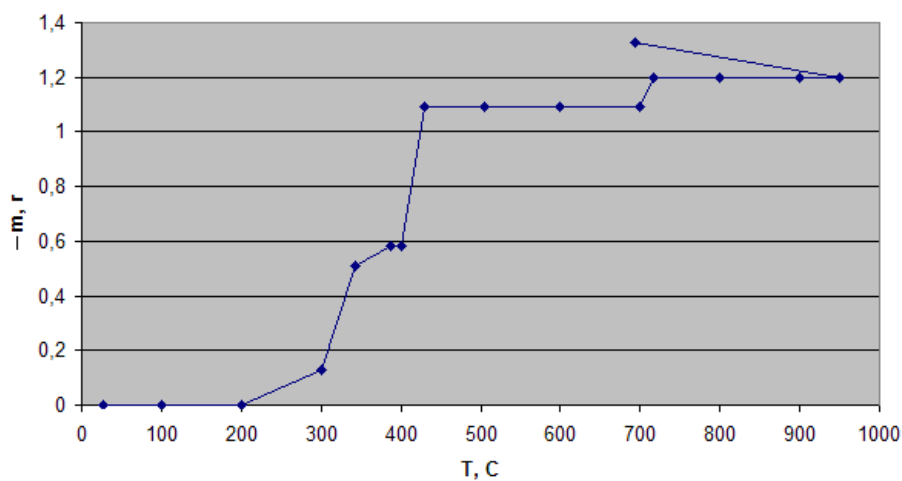


Рисунок 33 – Изменение массы $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$ (опыт № 1)

Опыт №2:

– $m_T = 7,153$ г.;

– $m_B = 2,774$ г.;

– $m_K = 8,271$ г.;

– $m_{исп} = 1,656$;

– $k = 0,410002$.

Подробные результаты измерений и расчетов приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Результаты второго опыта

t, сек	T, °C	l	Δl_i	m_i
0	25	140,685	0	0
292	100	140,685	0	0
522	200	141,410	0,725	0,297252
750	300	142,260	1,575	0,645754
1052	400	144,685	4,000	1,640010
1247	450	145,520	4,835	1,982362
1445	500	145,520	4,835	1,982362
1822	600	145,520	4,835	1,982362
2382	700	145,520	4,835	1,982362
3019	800	145,520	4,835	1,982362
3879	900	146,000	5,315	2,179163
4358	950	146,380	5,695	2,334964

Графическая интерпретация результатов опыта показана на рисунке 34.

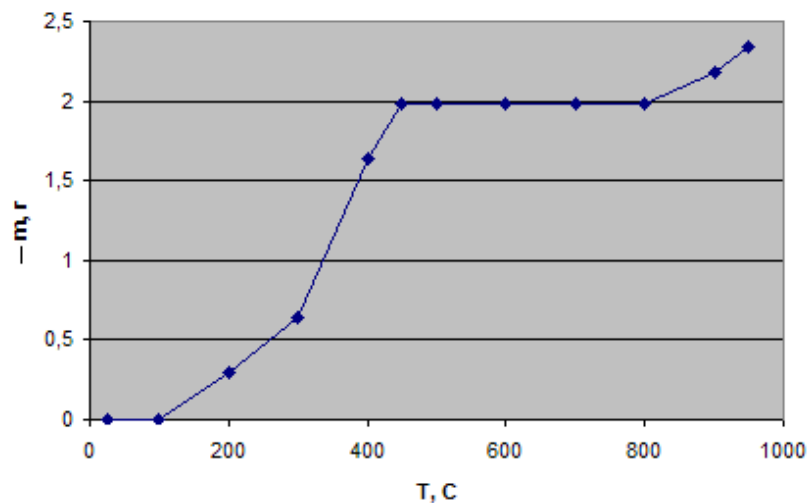


Рисунок 34 – Изменение массы $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$ (опыт №2)

Опыт №3:

– $m_T = 5,867$ г.;

- $m_B=2,035$ г.;
- $m_K=6,380$ г.;
- $m_{исп}= 1,522$;
- $k= 0,239685$.

Подробные результаты измерений и расчетов приведены в таблице 8.

Таблица 8 – Результаты третьего опыта

t, сек	T, °C	l	Δl_i	m_i
0	25	148,615	0	0
284	100	148,615	0	0
485	200	148,615	0	0
729	300	148,615	0	0
749	305	149,935	1,32	0,316384
928	367	150,925	2,31	0,553672
1018	399	154,485	5,87	1,406951
1404	500	154,485	5,87	1,406951
1880	603	154,485	5,87	1,406951
2444	700	154,485	5,87	1,406951
3098	800	154,485	5,87	1,406951
3240	810	154,485	5,87	1,406951
3984	900	154,965	6,35	1,522000
4478	950	154,965	6,35	1,522000

Графическая интерпретация результатов опыта показана на рисунке 35.

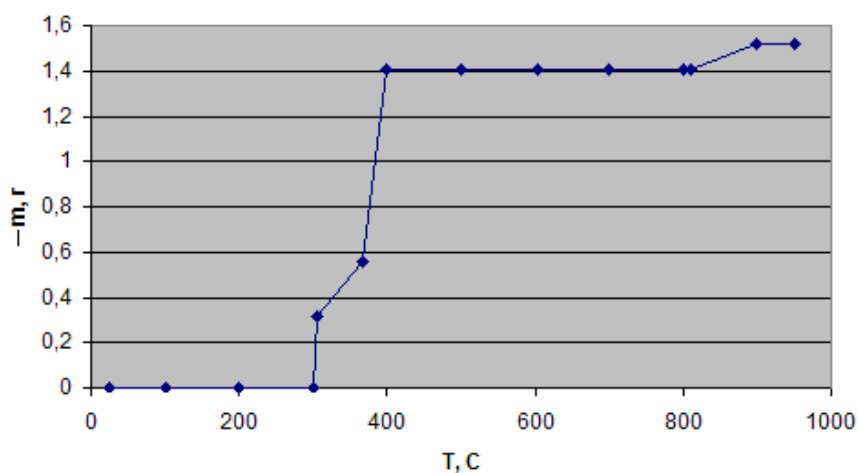


Рисунок 35 – Изменение массы $Na_2B_4O_7 \times 10H_2O$ (опыт №3)

Опыт №4:

– $m_T=3,485$ г.;

– $m_B=3,897$ г.;

– $m_K=5,719$ г.;

– $m_{исп}= 1,663$;

– $k= 0,237571$.

Подробные результаты измерений и расчетов приведены в таблице 9.

Таблица 9 – Результаты четвертого опыта

t, сек	T, °C	l	Δl_i	m_i
0	20	142,5	0	0
469	100	142,5	0	0
756	200	145,0	2,5	0,593929
1070	300	147,0	4,5	1,069071
1350	400	149,0	6,5	1,544214
1677	500	149,0	6,5	1,544214
2080	600	149,0	6,5	1,544214
2956	700	149,0	6,5	1,544214
3253	800	149,0	6,5	1,544214
4293	900	149,0	6,5	1,544214
5148	950	149,0	6,5	1,544214
5260	900	149,5	7,0	1,663000

Графическая интерпретация результатов опыта показана на рисунке 36.

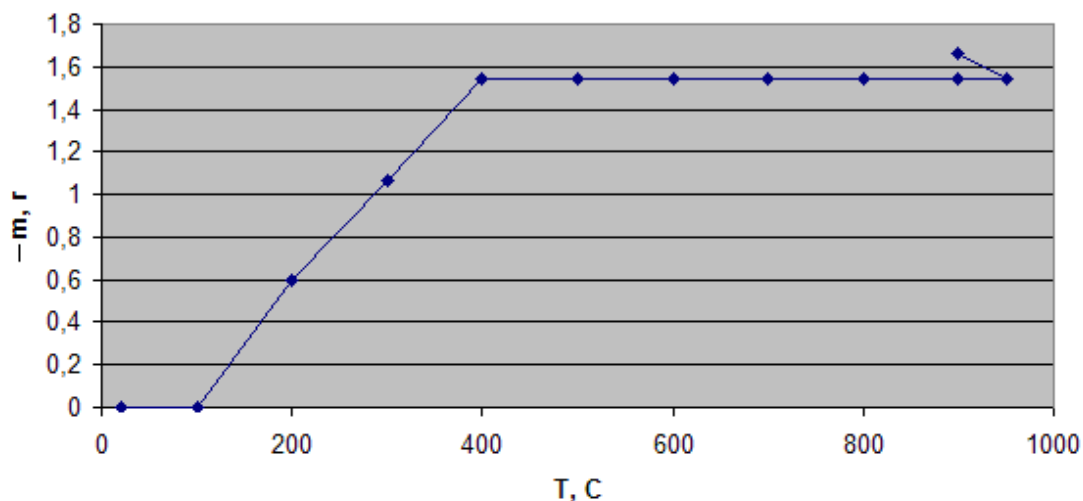


Рисунок 36 – Изменение массы $Na_2B_4O_7 \times 10H_2O$ (опыт №4)

На рисунке 37 показаны результаты всех опытов при исследовании изменения массы данного активатора, а на рисунке 38 – термические циклы нагрева во всех опытах данной серии.

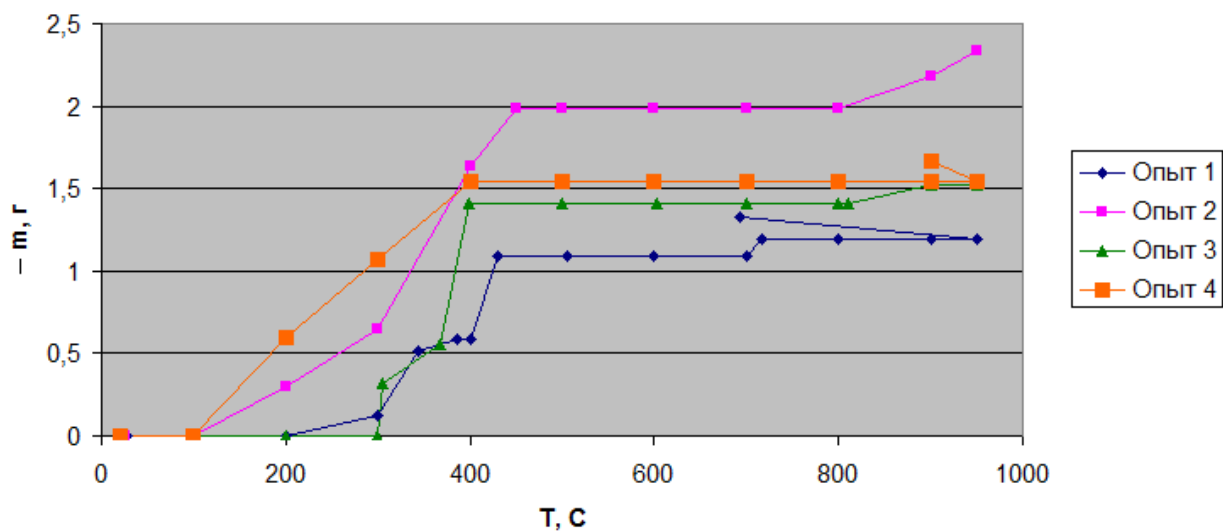


Рисунок 37 – Изменение массы $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$

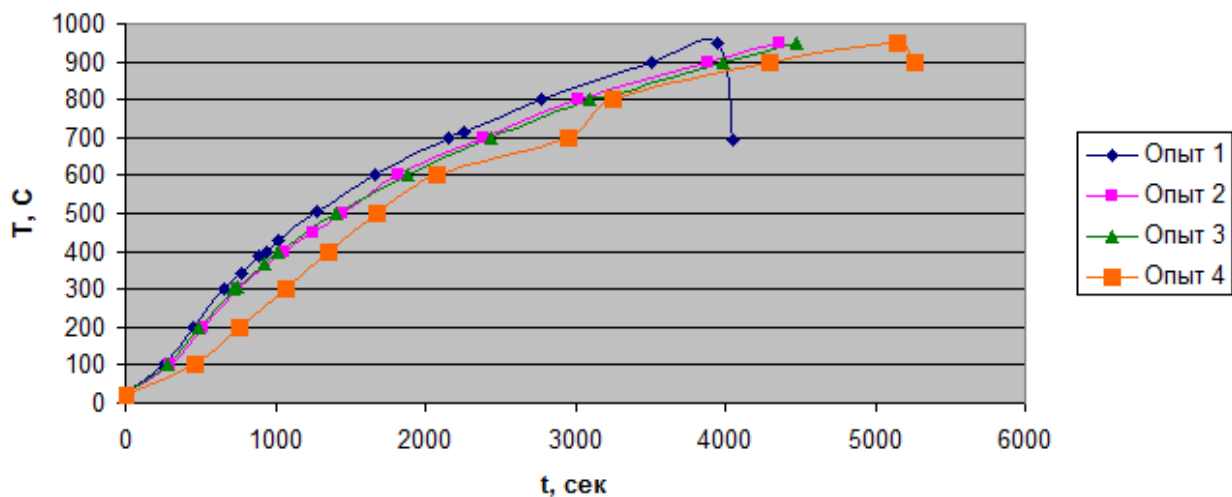


Рисунок 38 – Термические циклы нагрева $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$

После нагрева бора принимала следующий вид (рисунок 39).



Рисунок 39 – Внешний вид буры после нагрева до 950°С

Активатор TiH_2 (опыт №1):

– $m_T=7,841$ г.;

– $m_B=2,745$ г.;

– $m_K=11,201$ г.;

– $m_{исп} = -0,615$;

– $k= 0,261702$.

Подробные результаты измерений и расчетов приведены в таблице 10.

Таблица 10 – Результаты первого опыта

t, сек	T, °C	l	Δl_i	m_i
0	20	137,765	0	0
313	100	137,765	0	0
512	200	137,765	0	0
725	300	137,765	0	0
1002	400	137,765	0	0
1338	500	137,765	0	0
1735	600	137,765	0	0
1901	640	137,355	-0,41	-0,10730
2230	700	137,355	-0,41	-0,10730
2510	750	137,175	-0,59	-0,15440
2820	800	137,035	-0,73	-0,19104
3103	850	135,795	-1,97	-0,51555
3526	900	135,795	-1,97	-0,51555
4008	950	135,415	-2,35	-0,61500

Графическая интерпретация результатов опыта показана на рисунке 40.

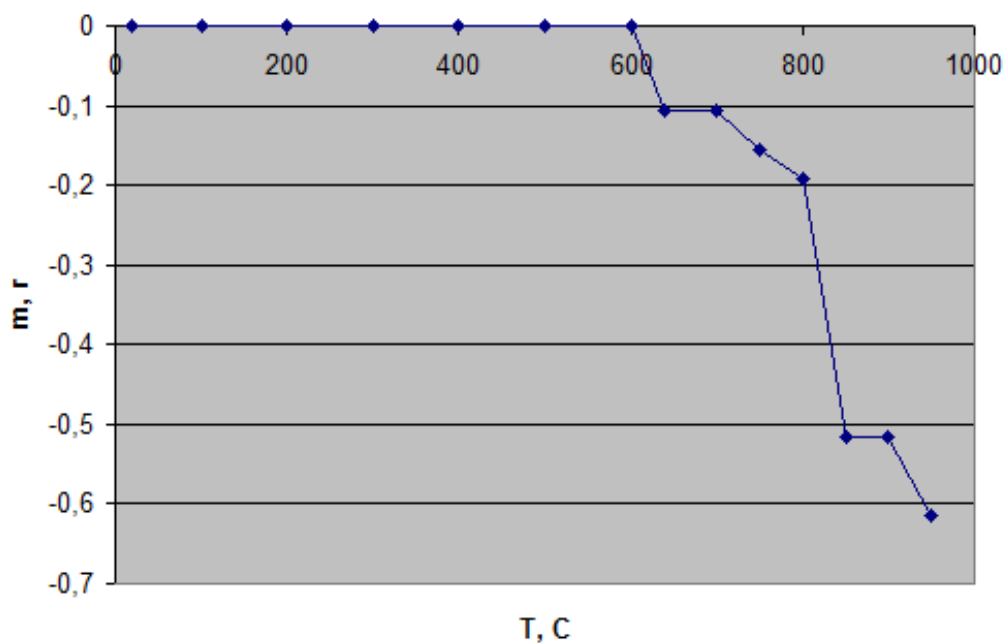


Рисунок 40 – Изменение массы TiH_2 (опыт №1)

Опыт №2:

– $m_T=5,742$ г.;

– $m_B=2,014$ г. ;

– $m_k=8,196$ г.;

– $m_{исп}= -0,44$;

– $k= 0,218905$.

Подробные результаты измерений и расчетов приведены в таблице 11.

Таблица 11 – Результаты второго опыта

t, сек	T, °C	l	Δl_i	m_i
0	29,7	149,935	0	0
275	100	149,935	0	0
471	200	149,935	0	0
700	300	149,935	0	0
1008	400	149,935	0	0
1382	500	149,935	0	0
1570	540	149,795	-0,14	-0,03065
1847	600	149,795	-0,14	-0,03065
2434	700	149,795	-0,14	-0,03065
2614	727	149,655	-0,28	-0,06129
3154	800	149,655	-0,28	-0,06129
3401	830	148,975	-0,96	-0,21015
3785	870	148,845	-1,09	-0,23861
4092	900	148,325	-1,61	-0,35244
4636	930	147,975	-1,96	-0,42905
4638	950	147,925	-2,01	-0,44

Графическая интерпретация результатов опыта показана на рисунке 41.

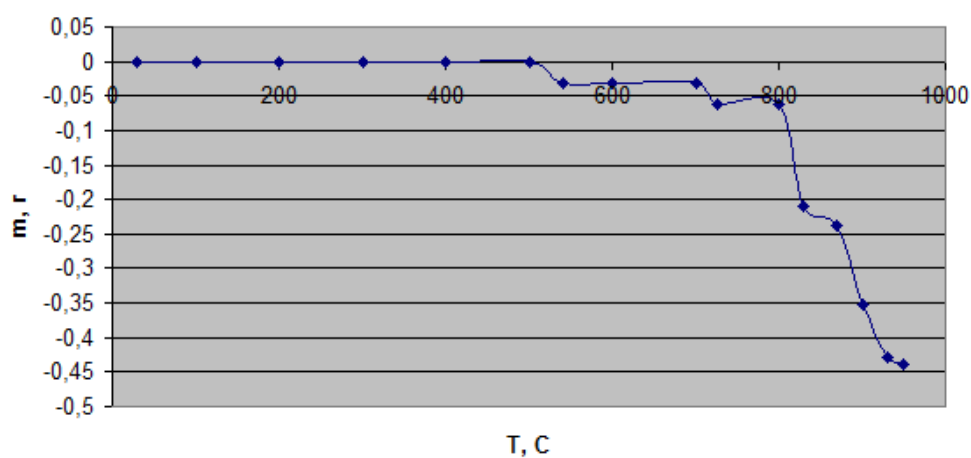


Рисунок 41 – Изменение массы TiH_2 (опыт №2)

На рисунке 42 показаны результаты всех (в данном случае – двух) опытов при исследовании изменения массы данного активатора, а на рисунке 43 – термические циклы нагрева во всех опытах данной серии.

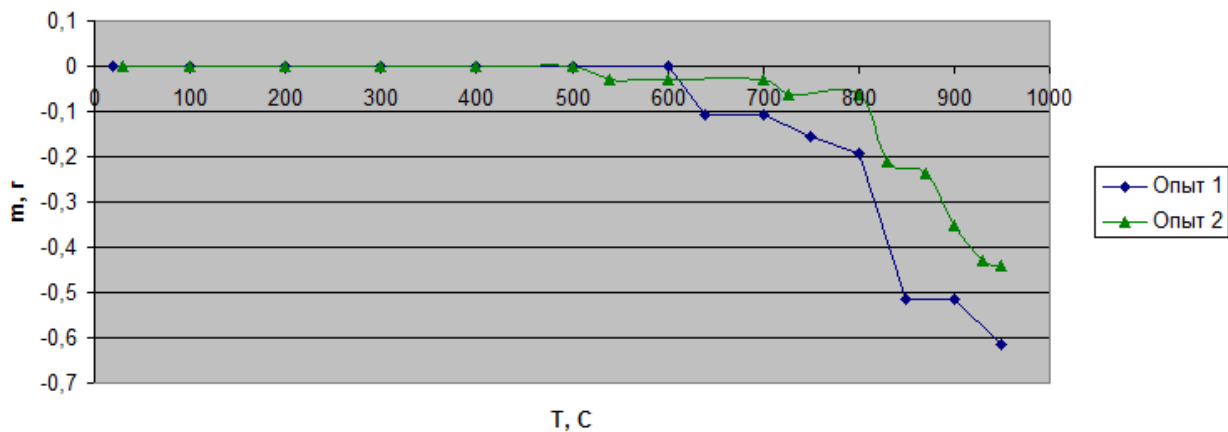


Рисунок 42 – Изменение массы TiH_2

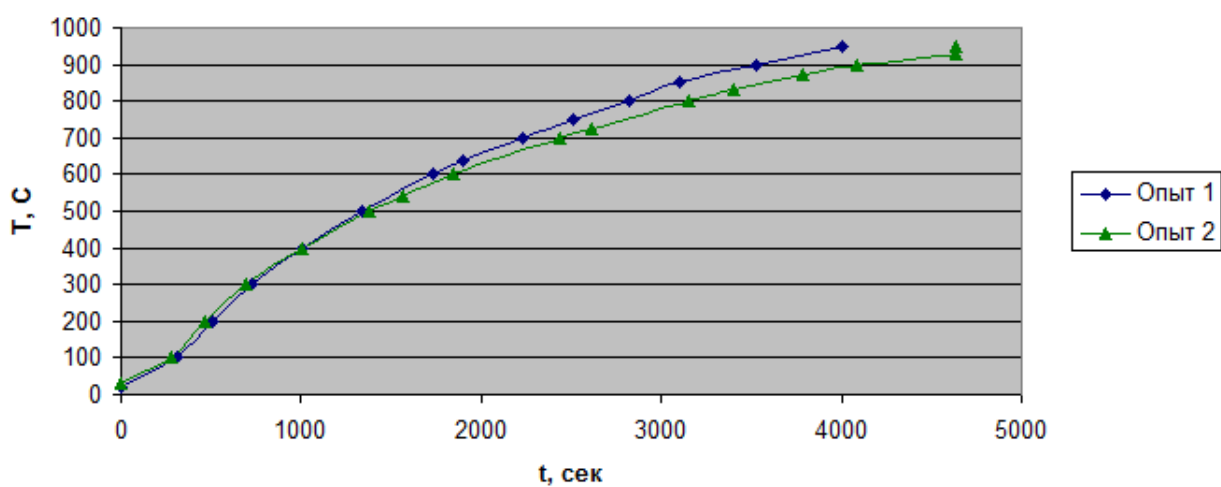


Рисунок 43 – Термические циклы нагрева TiH_2

Следует отметить, что в таблицах 10 и 11 и на рисунках 40 – 42 увеличение массы показано со знаком минус в отличие от положительных значений уменьшения массы в опытах с другими активаторами.

Активатор Na_2SiF_6 (опыт №1):

– $m_T=7,238$ г.;

– $m_B=3,366$ г.;

– $m_K=8,843$ г.;

– $m_{\text{исп}}= 1,761$;

– $k= 0,220401$.

Подробные результаты измерений и расчетов приведены в таблице 12.

Таблица 12 – Результаты первого опыта

t, сек	T, °C	l	Δl_i	m_i
0	28,1	128,235	0	0
262	50	128,235	0	0
469	100	128,235	0	0
788	200	128,235	0	0
1067	300	128,235	0	0
1367	400	128,235	0	0
1713	500	128,235	0	0
2136	600	128,235	0	0
2260	629	129,265	1,03	0,227013
2335	646	129,445	1,21	0,266685
2391	657	130,265	2,03	0,447413
2445	669	130,645	2,41	0,531165
2465	681	131,115	2,88	0,634753
2568	693	131,575	3,34	0,736138
2612	701	132,355	4,12	0,908050
2665	710	132,625	4,39	0,967558
2715	721	133,265	5,03	1,108615
2769	731	133,905	5,67	1,249671
2819	740	134,565	6,33	1,395135
2860	748	134,855	6,62	1,459051
2913	755	135,335	7,10	1,564844
2960	763	135,635	7,40	1,630964
3025	775	135,905	7,67	1,690472
3179	800	136,155	7,92	1,745572
3520	850	136,225	7,99	1,761000
3893	900	136,225	7,99	1,761000

Графическая интерпретация результатов опыта показана на рисунке 44.

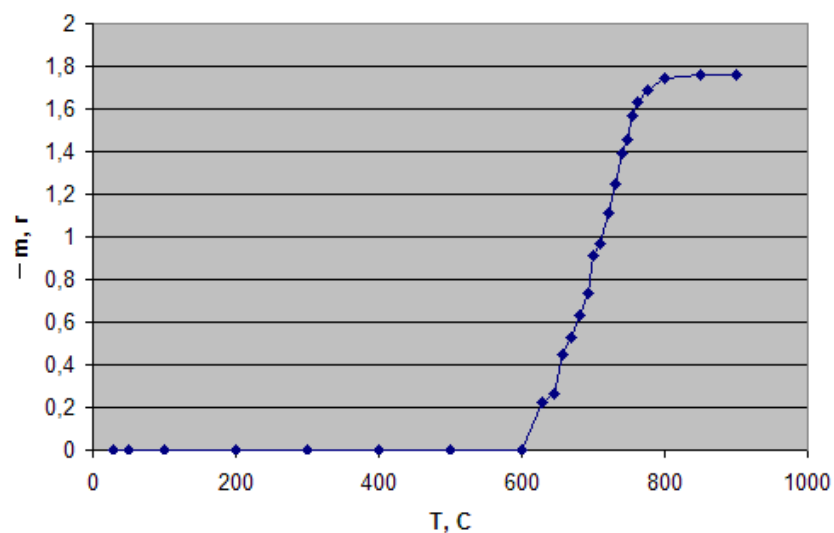


Рисунок 44 – Изменение массы Na_2SiF_6 (опыт №1)

Опыт №2:

– $m_T=7,283$ г.;

– $m_B=2,885$ г.;

– $m_K=8,669$ г.;

– $m_{\text{исп}}= 1,499$;

– $k= 0,230971$.

Подробные результаты измерений и расчетов приведены в таблице 13.

Таблица 13 – Результаты второго опыта

t, сек	T, °C	l	Δl_i	m_i
0	0	131,730	0	0
437	100	131,730	0	0
741	200	131,900	0,170	0,039265
1036	300	132,020	0,290	0,066982
1315	400	132,020	0,290	0,066982
1655	500	132,120	0,390	0,090079
2023	600	132,825	1,095	0,252913
2479	700	136,275	4,545	1,049762
3033	800	138,220	6,490	1,499000
3715	900	138,220	6,490	1,499000
4137	950	138,220	6,490	1,499000

Графическая интерпретация результатов опыта показана на рисунке 45.

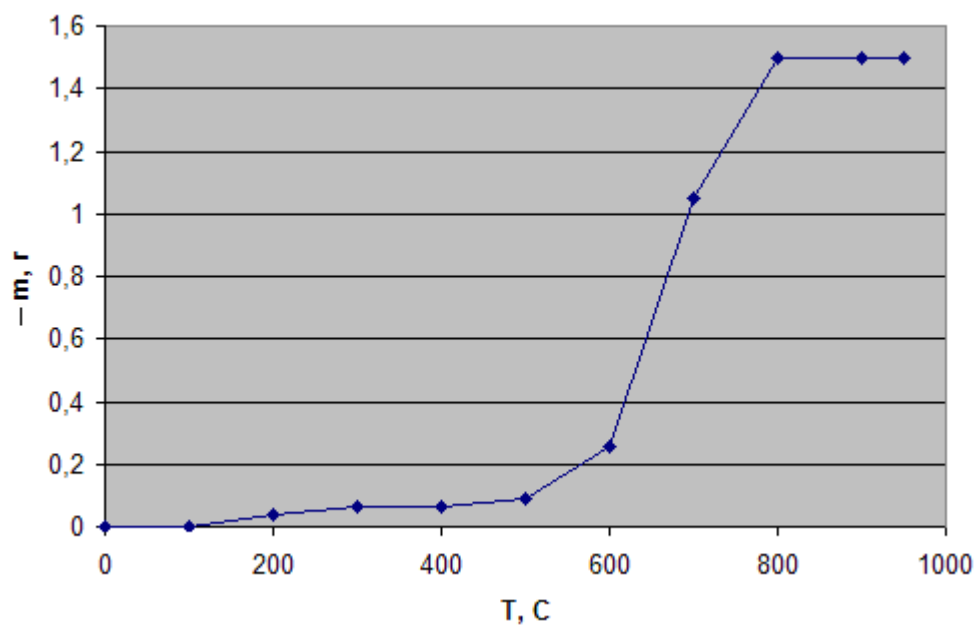


Рисунок 45 – Изменение массы Na_2SiF_6 (опыт №2)

Опыт №3:

– $m_T=4,918$ г.;

– $m_B=4,547$ г.;

– $m_K=7,900$ г.;

– $m_{\text{исп}}= 1,565$;

– $k= 0,150481$.

Подробные результаты измерений и расчетов приведены в таблице 14.

Таблица 14 – Результаты третьего опыта

t, сек	T, °C	l	Δl_i	m_i
0	25,1	132,5	0	0
60	25,9	132,5	0	0
120	27,9	132,5	0	0
180	32,9	132,5	0	0
240	40,7	132,5	0	0
300	51,9	132,5	0	0
360	65,4	132,5	0	0
420	79,9	132,5	0	0
480	95,9	132,5	0	0
540	116,0	132,5	0	0
600	131,9	132,5	0	0
660	154,0	132,5	0	0

Продолжение таблицы 14

t, сек	T, °C	l	Δl_i	m_i
720	170,0	132,5	0	0
780	190,0	132,5	0	0
840	210,6	132,5	0	0
900	231,1	132,5	0	0
960	252,0	132,5	0	0
1020	272,7	132,5	0	0
1080	293,0	132,5	0	0
1140	313,2	132,5	0	0
1200	332,9	132,5	0	0
1260	353,2	132,5	0	0
1320	372,8	132,5	0	0
1380	392,7	132,5	0	0
1440	410,9	132,5	0	0
1500	430,2	132,5	0	0
1560	447,7	132,5	0	0
1620	466,6	132,5	0	0
1680	484,7	132,5	0	0
1740	500,6	132,5	0	0
1800	516,4	132,5	0	0
1860	532,0	132,5	0	0
1920	547,4	132,5	0	0
1980	561,6	132,9	0,4	0
2040	576,2	132,9	0,4	0,060192
2080	586,0	133,0	0,5	0,075241
2100	589,0	133,0	0,5	0,075241
2160	604,4	133,0	0,5	0,075241
2220	616,4	133,5	1,0	0,150481
2229	620,0	134,0	1,5	0,225722
2254	624,0	134,2	1,7	0,255818
2280	630,9	134,2	1,7	0,255818
2306	635,1	134,5	2,0	0,300962
2324	639,4	135,0	2,5	0,376203
2361	647,1	135,5	3,0	0,451443
2400	654,8	135,5	3,0	0,451443
2420	658,7	136,0	3,5	0,526684
2460	667,4	136,5	4,0	0,601924
2527	680,4	137,0	4,5	0,677165
2580	690,0	138,0	5,5	0,827646
2630	700,0	138,5	6,0	0,902886
2671	707,6	139,0	6,5	0,978127
2697	712,5	139,5	7,0	1,053367
2717	717,2	140,0	7,5	1,128608
2765	724,0	140,5	8,0	1,203848
2810	733,4	141,0	8,5	1,279089
2835	736,7	141,5	9,0	1,354329
2893	747,0	142,0	9,5	1,429570

Продолжение таблицы 14

t, сек	T, °C	l	Δl_i	m_i
2960	758,7	142,5	10,0	1,504810
3050	774,1	142,9	10,4	1,565002
3207	800,0	142,9	10,4	1,565002
3300	815,2	142,9	10,4	1,565002
3600	858,3	142,9	10,4	1,565002
3911	900,0	142,9	10,4	1,565002
3997	910,0	142,9	10,4	1,565002
4080	920,0	142,9	10,4	1,565002
4154	930,0	142,9	10,4	1,565002
4320	942,0	142,9	10,4	1,565002
4341	950,0	142,9	10,4	1,565002
4452	900,0	142,9	10,4	1,565002
4483	800,0	142,9	10,4	1,565002
4500	700,0	142,9	10,4	1,565002
4560	600,0	142,9	10,4	1,565002
4630	500,0	142,9	10,4	1,565002
4738	400,0	142,9	10,4	1,565002
4813	350,0	142,9	10,4	1,565002
4916	300,0	142,9	10,4	1,565002

Графическая интерпретация результатов опыта показана на рисунке 46.

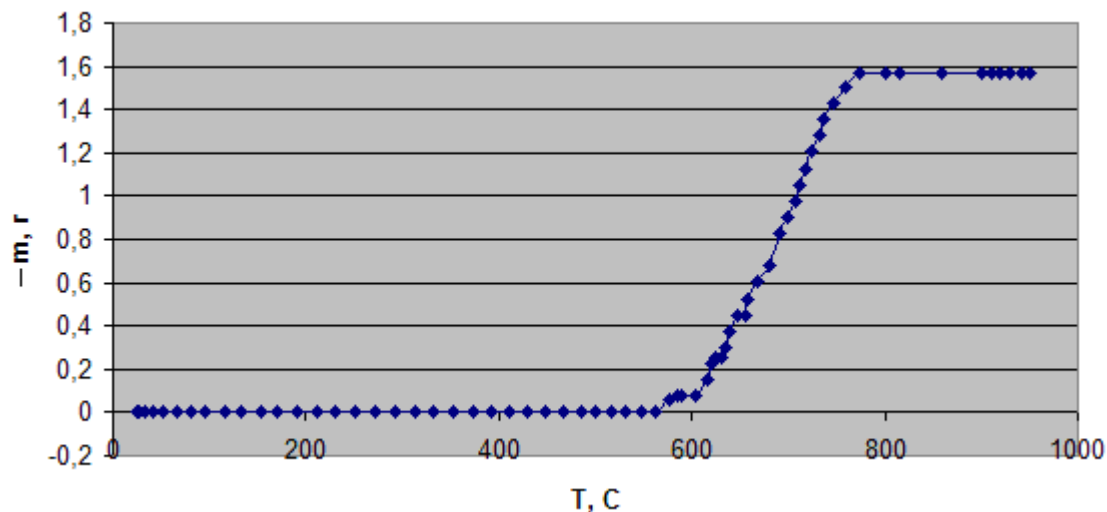


Рисунок 46 – Изменение массы Na_2SiF_6 (опыт №3)

Общие результаты изменения массы Na_2SiF_6 представлены на рисунке 47.

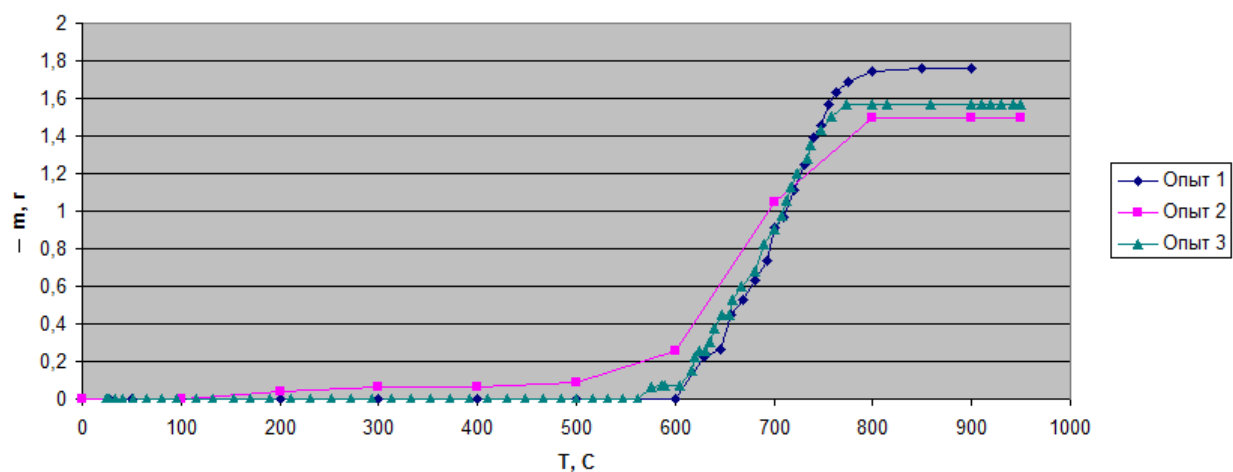


Рисунок 47 – Изменение массы Na_2SiF_6

Термические циклы представлены на рисунке 48.

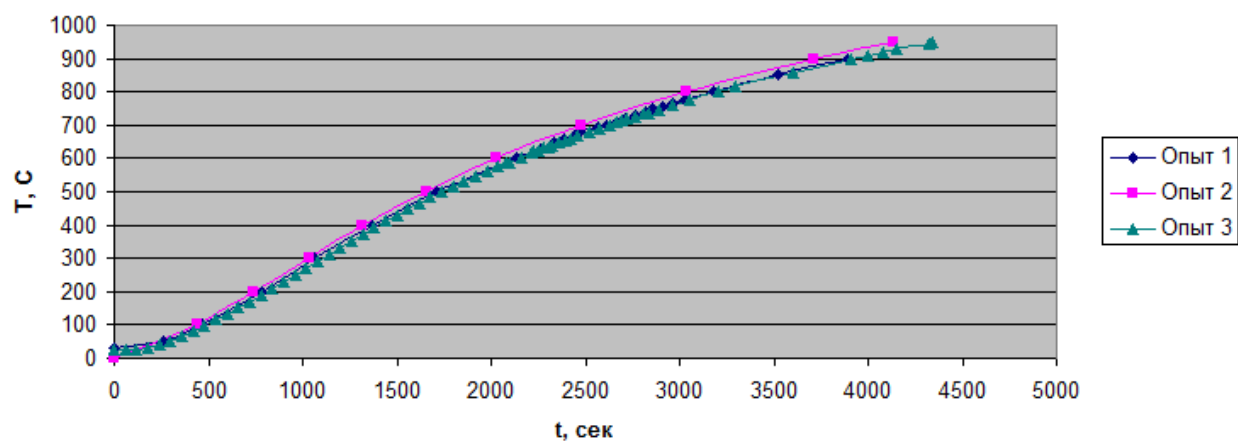


Рисунок 48 – Термические циклы нагрева Na_2SiF_6

Активатор KBF_4 (опыт №1):

– $m_T = 7,640$ г.;

– $m_B = 2,493$ г.;

– $m_K = 7,343$ г.;

– $m_{\text{исп}} = 2,790$;

– $k = 0,219685$.

Подробные результаты измерений и расчетов приведены в таблице 15.

Таблица 15 – Результаты первого опыта

t, сек	T, °C	l	Δl_i	m_i
0	36,6	129,785	0	0
255	100	129,785	0	0
464	200	129,785	0	0
545	235	130,110	0,325	0,071398
705	300	130,110	0,325	0,071398
995	400	130,110	0,325	0,071398
1348	500	130,110	0,325	0,071398
1782	600	130,110	0,325	0,071398
2096	660	130,625	0,840	0,184535
2320	700	130,920	1,135	0,249343
2628	750	132,035	1,115	0,244949
3050	810	134,880	5,095	1,119295
3407	850	137,170	7,385	1,622374
3780	900	139,605	9,820	2,157307
4077	930	140,530	10,745	2,360516
4189	940	141,085	11,300	2,482441
4320	950	141,505	11,720	2,574709
4403	960	141,505	11,720	2,574709
4520	970	142,005	12,220	2,684551
4580	975	142,005	12,220	2,684551
4782	550	142,485	12,700	2,790000

Графическая интерпретация результатов опыта показана на рисунке 49.

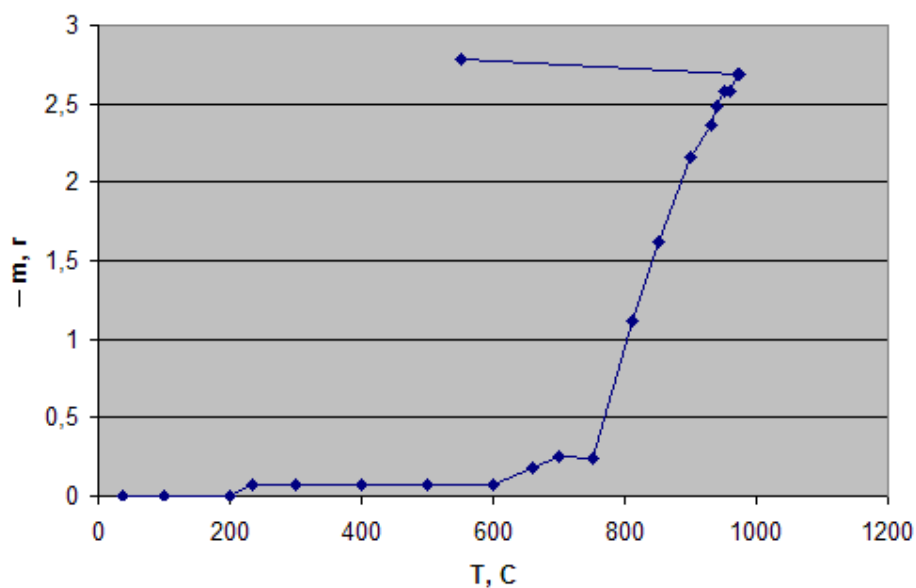


Рисунок 49 – Изменение массы KBF_4 (опыт №1)

Опыт №2:

– $m_T=7,292$ г.;

– $m_B=2,924$ г.;

– $m_K=7,629$ г.;

– $m_{исп}= 2,587$;

– $k= 0,23181$.

Подробные результаты измерений и расчетов приведены в таблице 16.

Таблица 16 – Результаты второго опыта

t, сек	T, °C	l	Δl_i	m_i
0	30	131,680	0	0
249	100	131,680	0	0
457	200	131,680	0	0
671	300	131,680	0	0
966	400	131,680	0	0
1336	500	131,680	0	0
1726	600	131,680	0	0
2279	700	132,250	0,570	0,132132
2590	750	133,550	1,870	0,433485
2927	800	134,800	3,120	0,723247
3300	850	136,635	4,955	1,148619
3735	900	138,795	7,115	1,649328
3942	925	139,940	8,260	1,914751
4178	950	141,265	9,585	2,221899
4289	960	141,765	10,085	2,337804
4389	970	142,185	10,505	2,435164
4465	975	142,515	10,835	2,511662
4491	980	142,840	11,160	2,587000

Графическая интерпретация результатов опыта показана на рисунке 50.

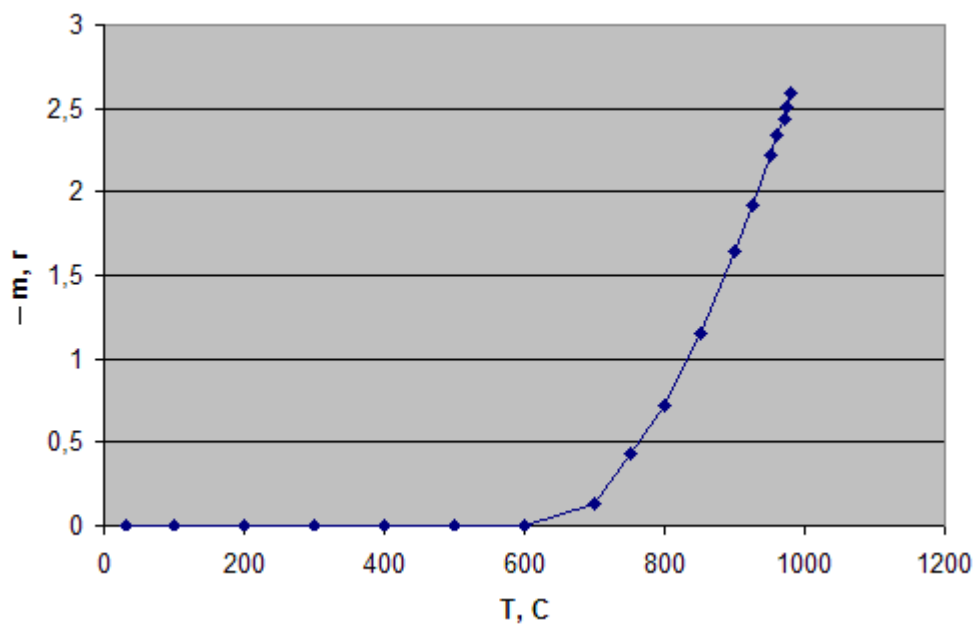


Рисунок 50 – Изменение массы KBF_4 (опыт №2)

Опыт №3:

– $m_T = 7,615$ г.;

– $m_B = 3,010$ г.;

– $m_K = 7,909$ г.;

– $m_{\text{исп}} = 2,716$;

– $k = 0,236585$.

Подробные результаты измерений и расчетов приведены в таблице 17.

Таблица 17 – Результаты третьего опыта

t, сек	$T, ^\circ\text{C}$	l	Δl_i	m_i
0	36,1	129,945	0	0
231	100	129,945	0	0
438	200	129,945	0	0
664	300	129,945	0	0
953	400	129,945	0	0
1310	500	129,945	0	0
1740	600	129,945	0	0
1985	650	129,945	0	0
2268	700	129,945	0	0
2445	730	130,195	0,250	0,059146
2637	760	131,925	1,980	0,468439

Продолжение таблицы 17

t, сек	T, °C	l	Δl_i	m_i
2900	800	132,365	2,420	0,572537
2999	814	133,375	3,430	0,811488
3108	828	133,795	3,850	0,910854
3239	846	134,345	4,400	1,040976
3372	864	135,401	5,456	1,290810
3472	876	135,865	5,920	1,400585
3593	890	136,265	6,320	1,495220
3669	900	137,565	7,620	1,802780
3844	920	138,285	8,340	1,973122
3953	932	138,855	8,910	2,107976
4080	945	139,405	9,460	2,238098
4191	956	139,405	9,460	2,238098
4291	968	140,945	11,000	2,602439
4331	973	141,425	11,480	2,716000

Графическая интерпретация результатов опыта показана на рисунке 51.

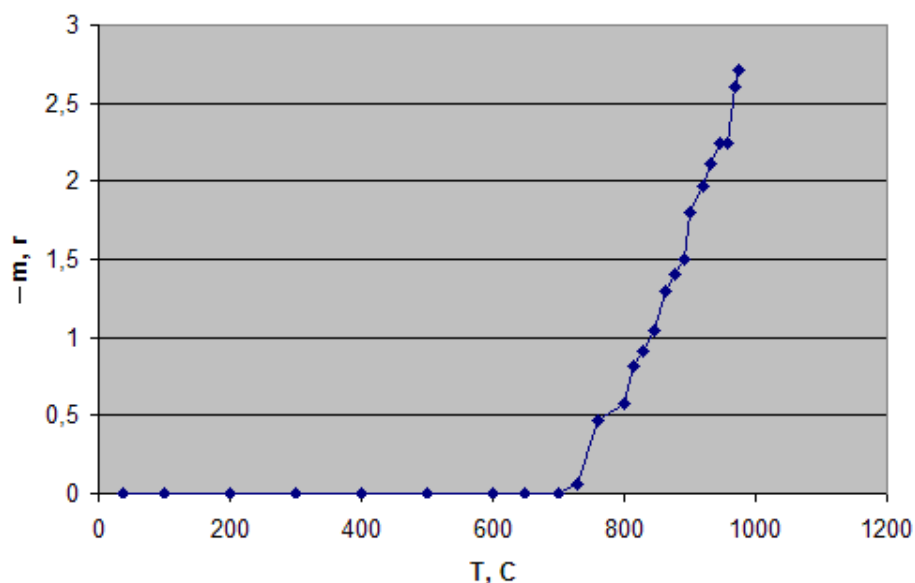


Рисунок 51– Изменение массы KBF_4 (опыт №3)

На рисунке 52 показаны результаты всех опытов при исследовании изменения массы данного активатора, а на рисунке 53 – термические циклы нагрева во всех опытах данной серии.

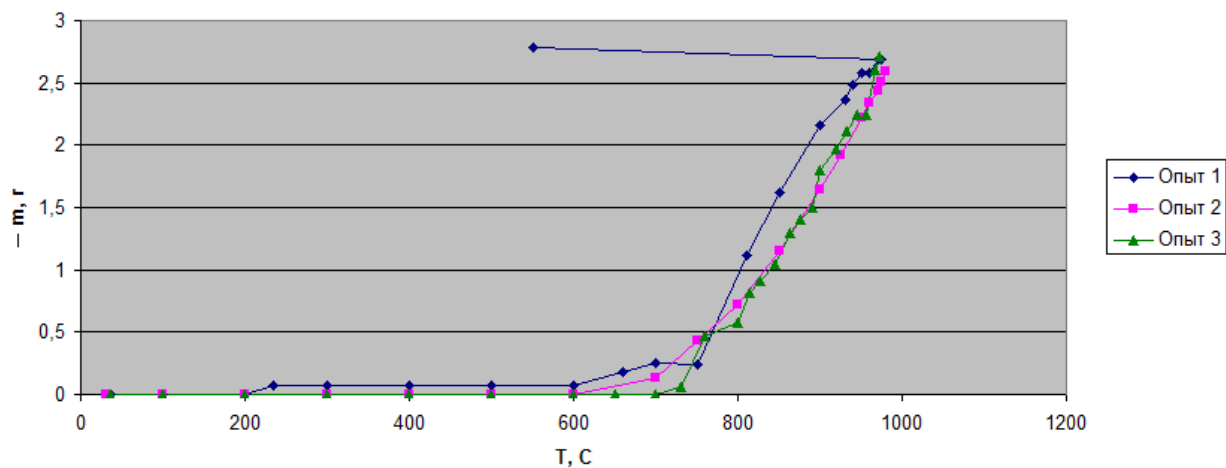


Рисунок 52 – Изменение массы KBF_4

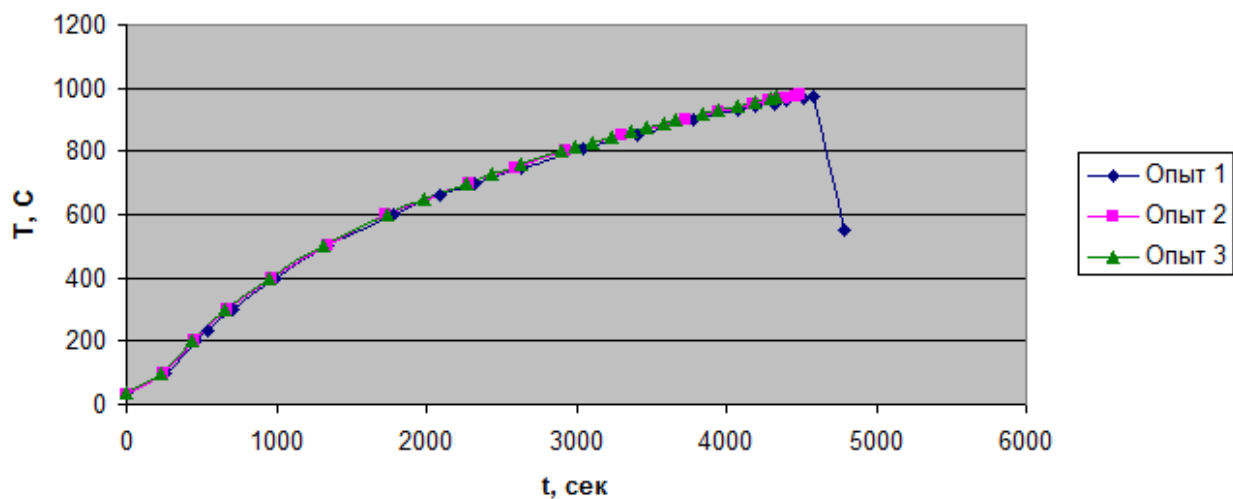


Рисунок 53 – Термические циклы нагрева KBF_4

Комплексный активатор (опыт №1):

- $m_T=6,552$ г.;
- $m_B=1,939$ г.;
- $m_K=7,952$ г.;
- $m_{\text{исп}}=0,539$;
- $k=0,254245$.

Подробные результаты измерений и расчетов приведены в таблице 18.

Таблица 18 – Результаты первого опыта

t, сек	T, °C	l	Δl_i	m_i
0	20	139,000	0	0
503	100	139,000	0	0
825	200	139,475	0,475	0,120767
1083	300	139,720	0,720	0,183057
1381	400	139,840	0,840	0,213566
1704	500	139,840	0,840	0,213566
2087	600	140,080	1,080	0,274585
2530	700	140,210	1,210	0,307637
3058	800	140,560	1,560	0,396623
3720	900	140,835	1,835	0,466540
4240	930	141,120	2,120	0,539000

Графическая интерпретация результатов опыта показана на рисунке 54.

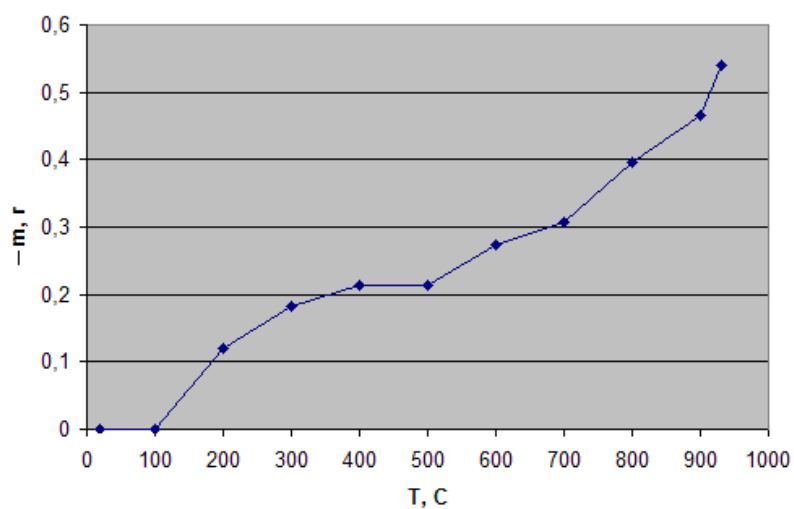


Рисунок 54 – Изменение массы комплексного активатора (опыт №1)

Опыт №2:

– $m_T=6,203$ г.;

– $m_B=2,040$ г. ;

– $m_K=7,589$ г.;

– $m_{исп}=0,654$;

– $k=0,2725$.

Подробные результаты измерений и расчетов приведены в таблице 19.

Таблица 19 – Результаты второго опыта

t, сек	T, °C	l	Δl_i	m_i
0	25,9	139,645	0	0
452	100	139,705	0,06	0,016350
645	160	139,975	0,33	0,089925
762	200	140,105	0,46	0,125350
1041	300	140,225	0,58	0,158050
1345	400	140,285	0,64	0,174400
1680	500	140,295	0,65	0,177125
1777	524	140,705	1,06	0,28885
2064	600	140,735	1,09	0,297025
2280	650	140,805	1,16	0,316100
2511	700	140,995	1,35	0,367875
2772	750	140,995	1,35	0,367875
2870	778	141,155	1,51	0,411475
3058	800	141,325	1,68	0,457800
3382	850	141,445	1,80	0,490500
3450	860	141,795	2,15	0,585875
3745	900	142,015	2,37	0,645825
4150	950	142,045	2,40	0,654000
4270	800	142,045	2,40	0,654000
4300	700	142,045	2,40	0,654000
4350	600	142,045	2,40	0,654000
4421	500	142,045	2,40	0,654000

Графическая интерпретация результатов опыта показана на рисунке 55.

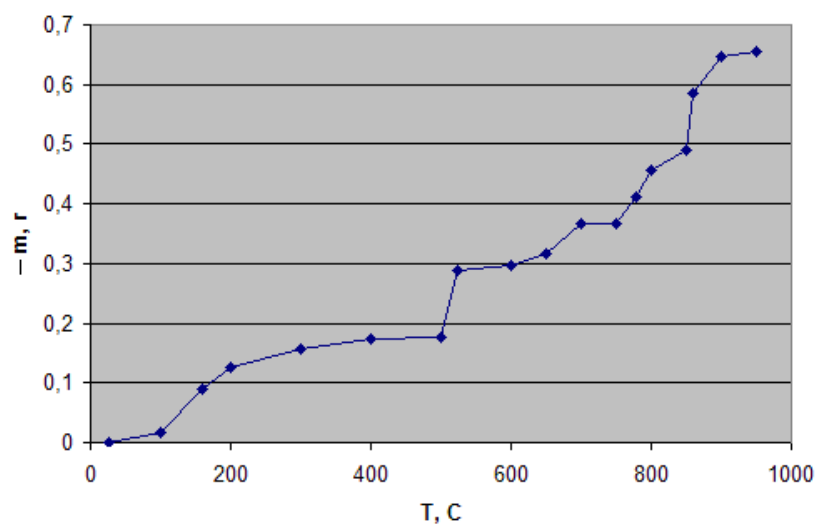


Рисунок 55 – Изменение массы комплексного активатора (опыт №2)

Опыт №3:

– $m_T=4,895$ г.;

– $m_B=3,590$ г.;

– $m_K=7,285$ г.;

– $m_{исп}=1,2$;

– $k=0,342857$.

Подробные результаты измерений и расчетов приведены в таблице 20.

Таблица 20 – Результаты третьего опыта

t, сек	T, °C	l	Δl_i	m_i
0	26,9	138,0	0	0
507	100	138,0	0	0
816	200	138,0	0	0
1093	300	138,5	0,5	0,171429
1386	400	139,0	1,0	0,342857
1697	500	139,5	1,5	0,514286
2081	600	139,5	1,5	0,514286
2549	700	139,5	1,5	0,514286
3122	800	140,0	2,0	0,685714
3836	900	140,0	2,0	0,685714
4310	950	141,0	3,0	1,028571
4480	958	141,0	3,0	1,028571
4511	960	141,5	3,5	1,200000
4700	965	141,5	3,5	1,200000

Графическая интерпретация результатов опыта показана на рисунке 56.

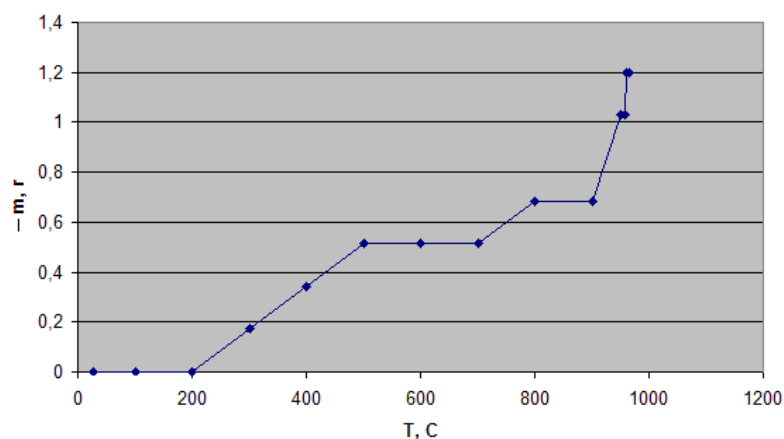


Рисунок 56 – Изменение массы комплексного активатора (опыт №3)

Общие результаты изменения массы комплексного активатора представлены на рисунке 57.

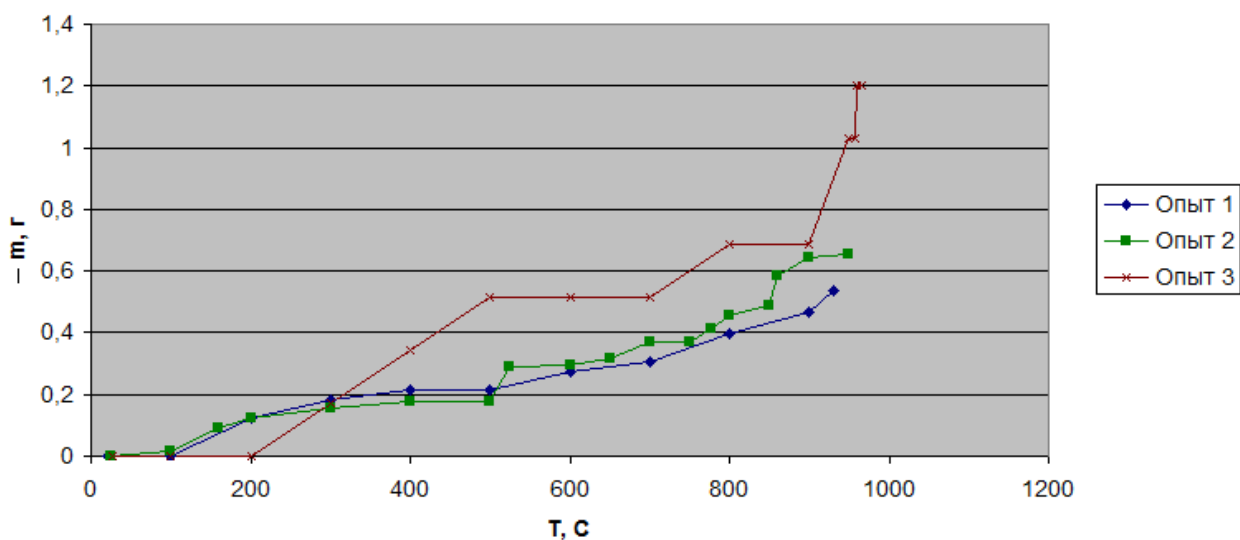


Рисунок 57 – Изменение массы комплексного активатора

Исследования проводились при одинаковых условиях, термические циклы представлены на рисунке 58.

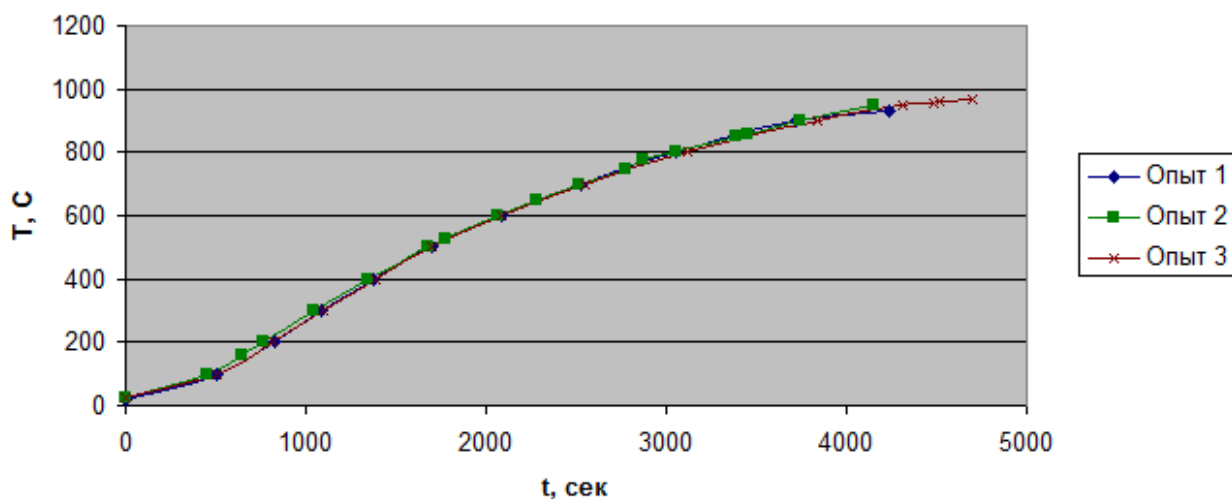


Рисунок 58 – Термические циклы нагрева комплексного активатора

Внешний вид комплексного активатора после нагрева до температуры 600°C представлен на рисунке 59. Внешний вид комплексного активатора после нагрева до температуры 950°C представлен на рисунке 60.

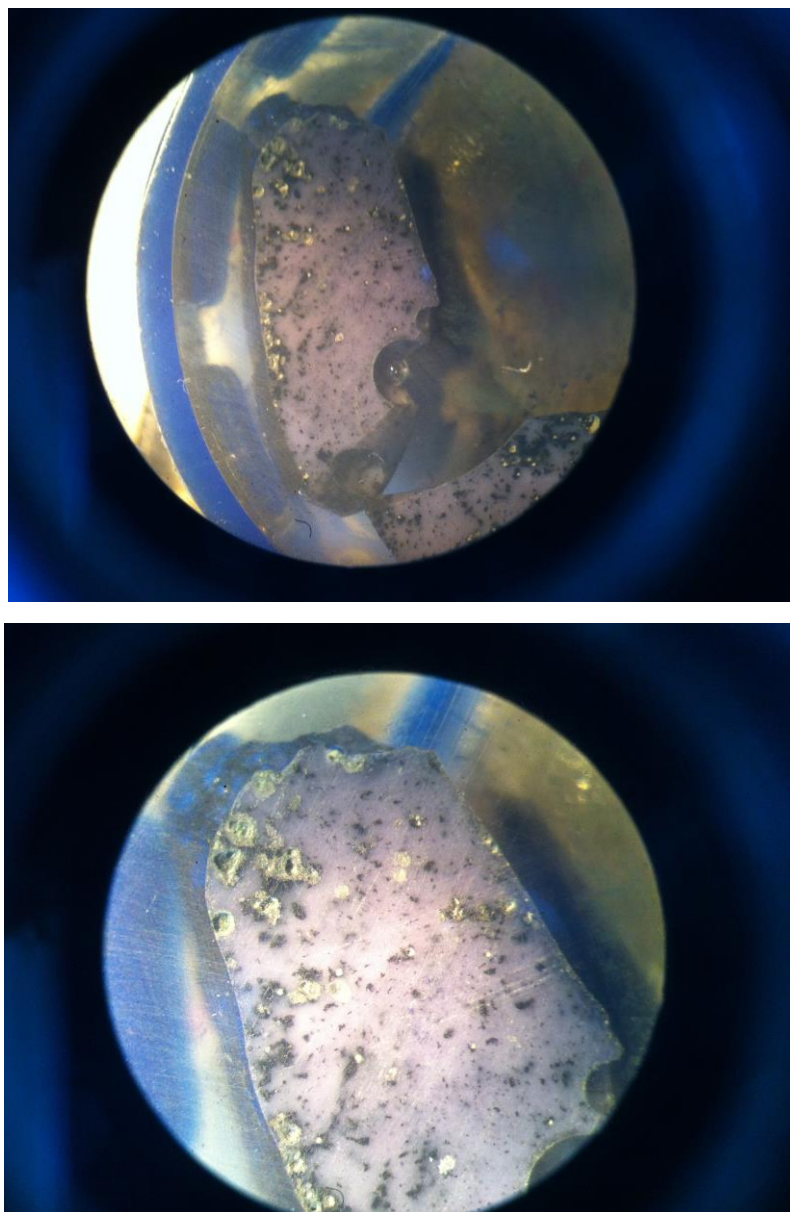


Рисунок 59 – Внешний вид комплексного активатора после нагрева до температуры 600°C

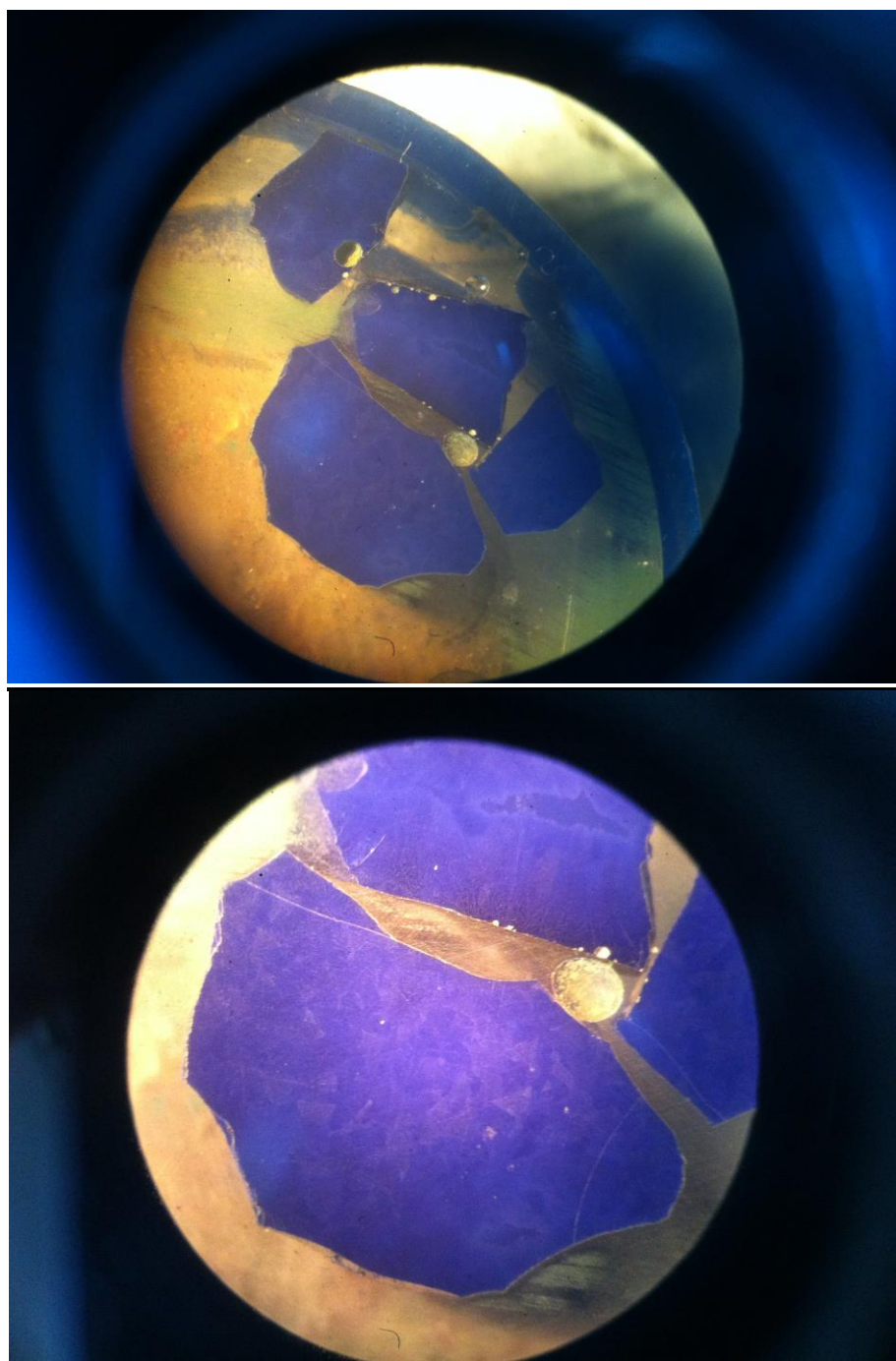


Рисунок 60 – Внешний вид комплексного активатора после нагрева до температуры 950°С

Исследование возможности активации поверхности нержавеющей стали в присутствии рассмотренных активаторов и их смесей происходило следующим образом. Подбирались пары припой-активатор и температура, при которых активатор должен наиболее положительно повлиять на возможность активации поверхности.

Для исследования использовались стандартные, согласно ГОСТ23904-79, образцы 40x40 мм из стали 12X18Н10Т, для сравнения параллельно испытывались образцы из Ст3. Припой – заготовка объемом 64 мм³

Последовательность проведения опыта:

- подготовка поверхности. На каждый образец наносилась нумерация, затем образцы обезжиривались;
- сборка. Образцы, припой и активаторы взвешивались и укладывались в контейнер. В контейнере закреплялся горячий спай термопары. Затвор контейнера герметизировался древесно-угольным карбюризатором и песком. Контейнер загружался в предварительно нагретую печь;
- нагрев. Контейнер с образцами нагревался до установленной, в каждом отдельно взятом опыте, температуры;
- охлаждение. Контейнер извлекается из печи и производится его охлаждение на воздухе до комнатной температуры;
- определение выходных параметров. После полного охлаждения контейнера образцы извлекались и взвешивались. Определялось растекание припоя по поверхности образцов. Оставшиеся активаторы взвешивались. Производились расчеты.

В ряде опытов получены положительные результаты.

4.2 Анализ и оцифровка результатов исследований

По данным графиков изменения массы $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$ при нагреве были сделаны следующие выводы:

- уменьшение массы $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$ начинается при 100°С (испарение воды), активное уменьшение массы начинается при 200°С и продолжается до 400°С, следующий интервал уменьшения массы 900 – 950°С, так же уменьшение массы наблюдается и при охлаждении до 700°С;

– $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (бура) наиболее полезна для высокотемпературной пайки при температурах 900 – 950°C. Опытным путем было выяснено, что прокаливание буры целесообразно проводить до температуры 400°C, дальнейший нагрев с целью прокаливания нецелесообразен.

По данным графиков изменения массы TiH_2 при нагреве были сделаны следующие выводы:

- по графикам изменения массы TiH_2 видно, что при нагреве масса TiH_2 увеличивается. Увеличение массы начинается при температуре 600 – 700°C;
- известно успешное использование TiH_2 в качестве активатора при этих температурах, но можно сделать вывод о том, что гидрид титана действует в этих условиях как геттер, активная парогазовая атмосфера не образуется.

По данным графиков изменения массы Na_2SiF_6 при нагреве были сделаны следующие выводы:

- активное уменьшение массы Na_2SiF_6 начинается при температуре 600°C и заканчивается при температуре 800-850°C;
- Na_2SiF_6 может быть полезен в качестве активатора при пайке в интервалах температур 600–850°C.

По данным графиков изменения массы KBF_4 при нагреве были сделаны следующие выводы:

- активное уменьшение массы KBF_4 начинается при 600 – 700°C и заканчивается при 980°C (дальнейший нагрев считается нецелесообразным);
- По результатам исследований использование KBF_4 в качестве активатора наиболее рационально при температурах пайки в интервалах температур 650–970°C. Однако известно использование продуктов разложения KBF_4 («газовых флюсов») при более высоких температурах, термомассометрические исследования при этих температурах пока не проводились.

По данным графиков изменения массы комплексного активатора при нагреве были сделаны следующие выводы:

- активное уменьшение массы происходит в интервале температур 200 – 950°С, наибольшее изменение массы наблюдалось в интервале температур 700 – 800°С и 900 – 950°С;
- при нагреве выше 950°С масса остается неизменной.

Результаты данных исследований частично опубликованы в [24] и [30].

Определенные интервалы изменения массы активаторов позволяют оценить механизм происходящих процессов и могут быть использованы при выборе температурных интервалов использования активаторов.

Оцифровка полученных результатов проводилась с помощью программы Excel. В связи с тем, что исходная масса активаторов при проведении опытов была различной, в качестве выходного параметра было решено использовать относительное изменение массы по сравнению с начальной, выраженное в процентах. На графиках (рисунки 61 – 67) показаны экспериментальные точки и линии тренда (приведены функции, дающие наилучшее совпадение с экспериментальными графиками). Потеря массы откладывалась вверх, увеличение массы (для гидрида титана) – вниз.

В большинстве случаев наибольшее приближение давали полиномиальная и линейная аппроксимации, но были и исключения, так для буры во втором интервале изменения массы наилучшие результаты получены при использовании степенной функции и экспоненты.

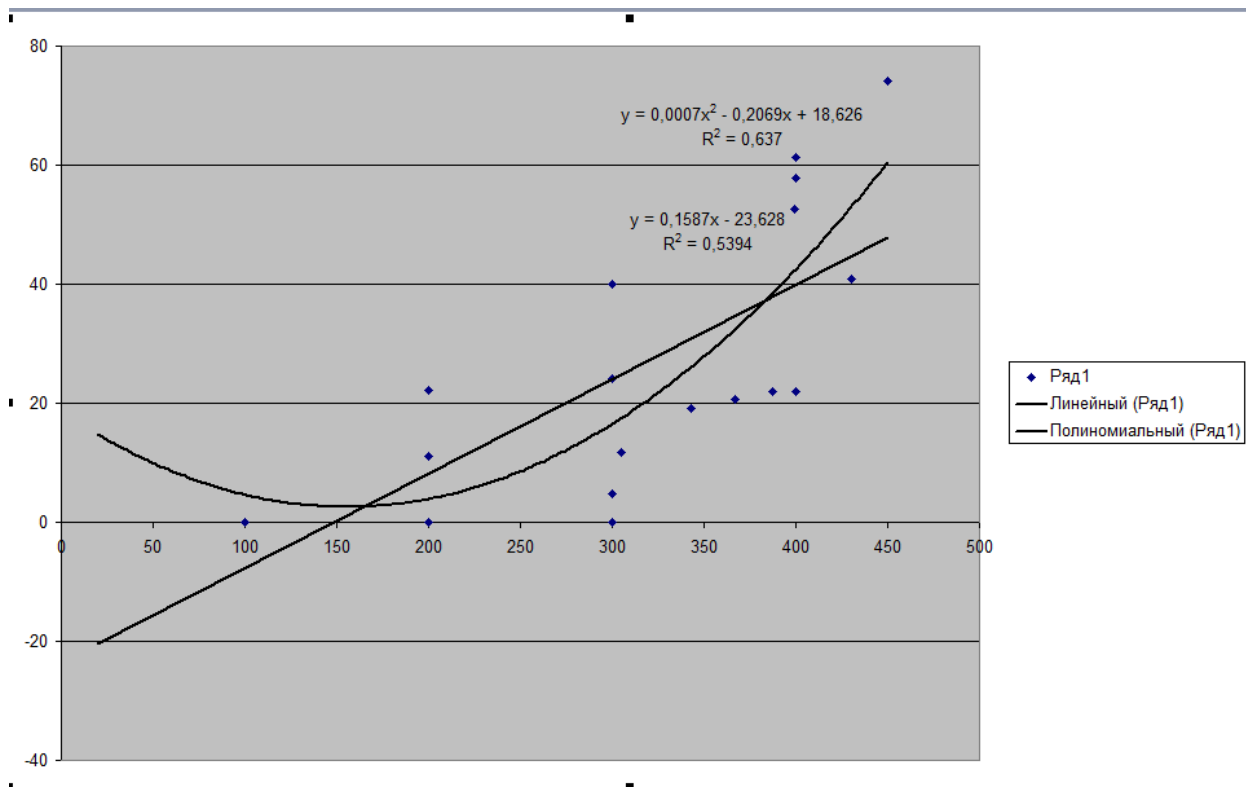


Рисунок 61 – Относительное изменение массы $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ при температурах ниже 500°C

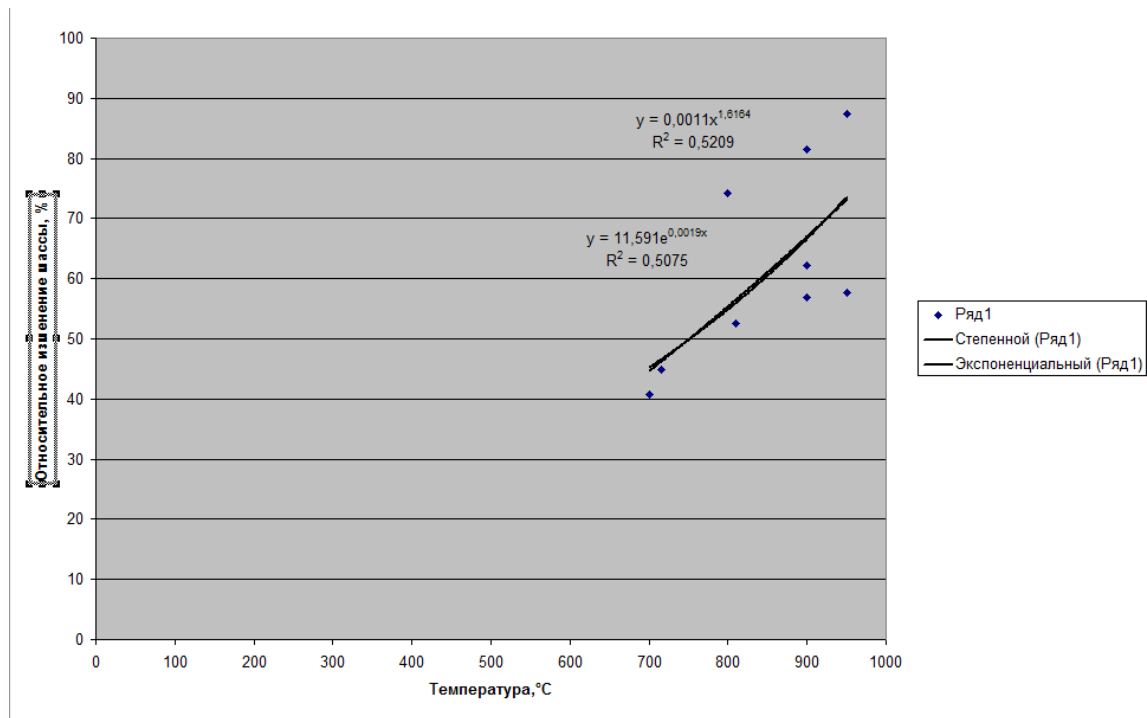


Рисунок 62 – Относительное изменение массы $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ при температурах выше 700°C

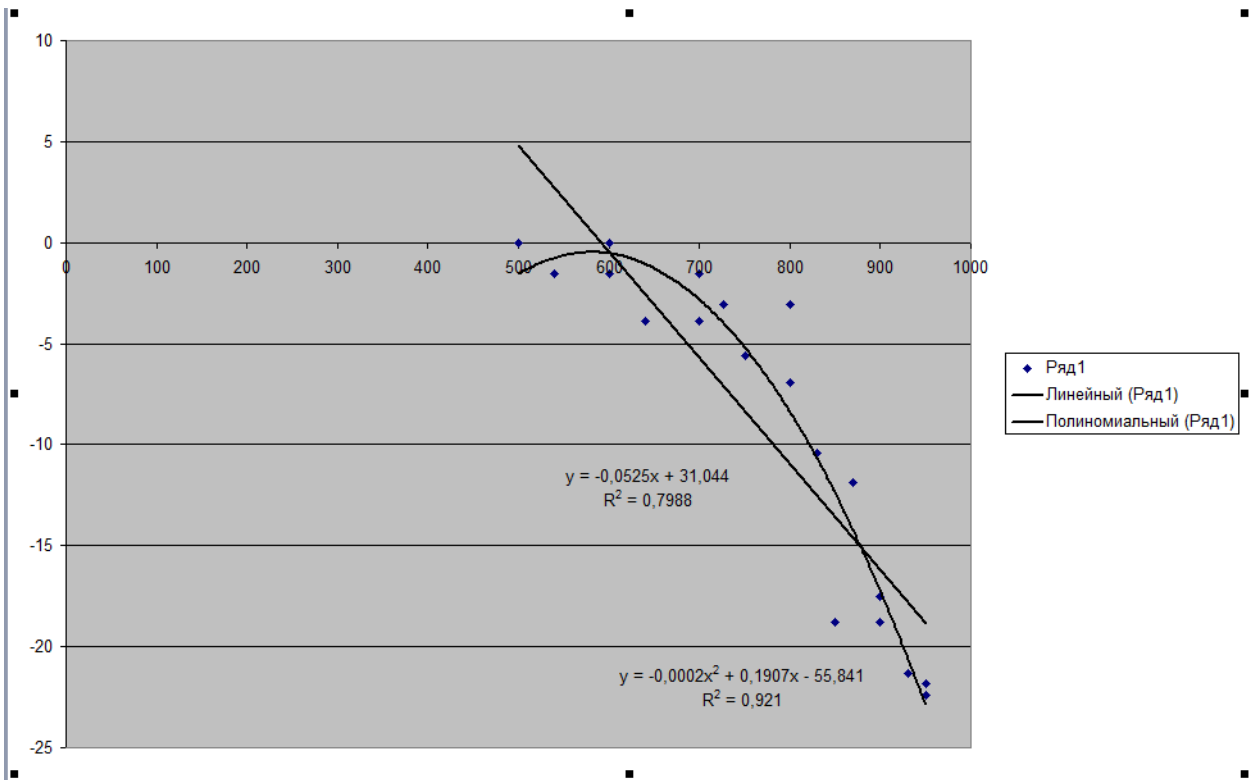


Рисунок 63 – Относительное изменение массы TiH_2

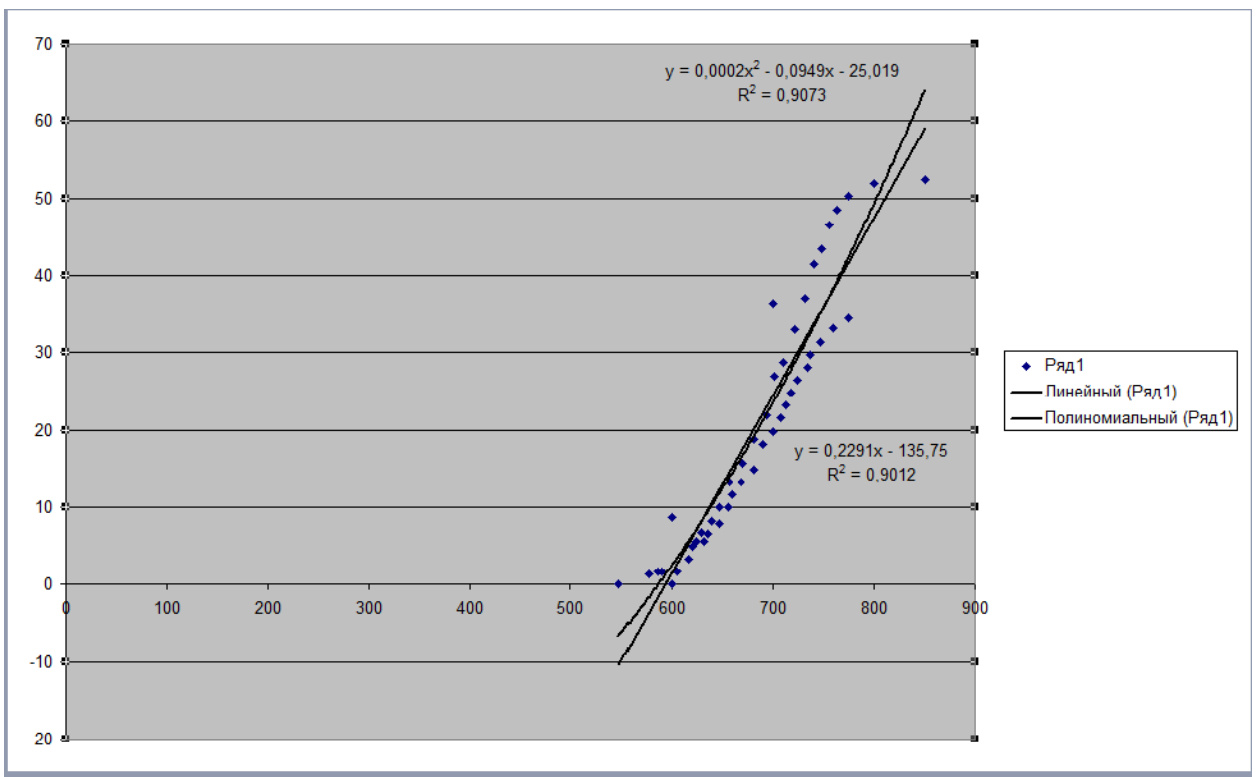


Рисунок 64 – Относительное изменение массы Na_2SiF_6

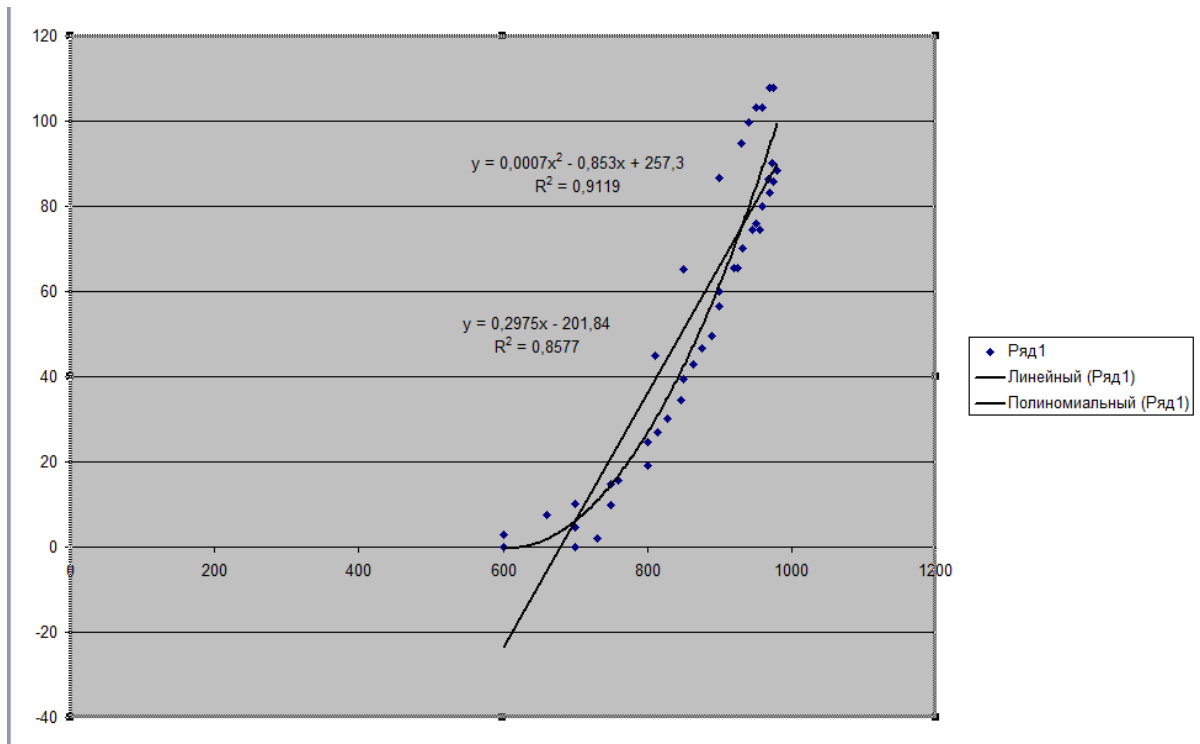


Рисунок 65 – Относительное изменение массы KBF_4

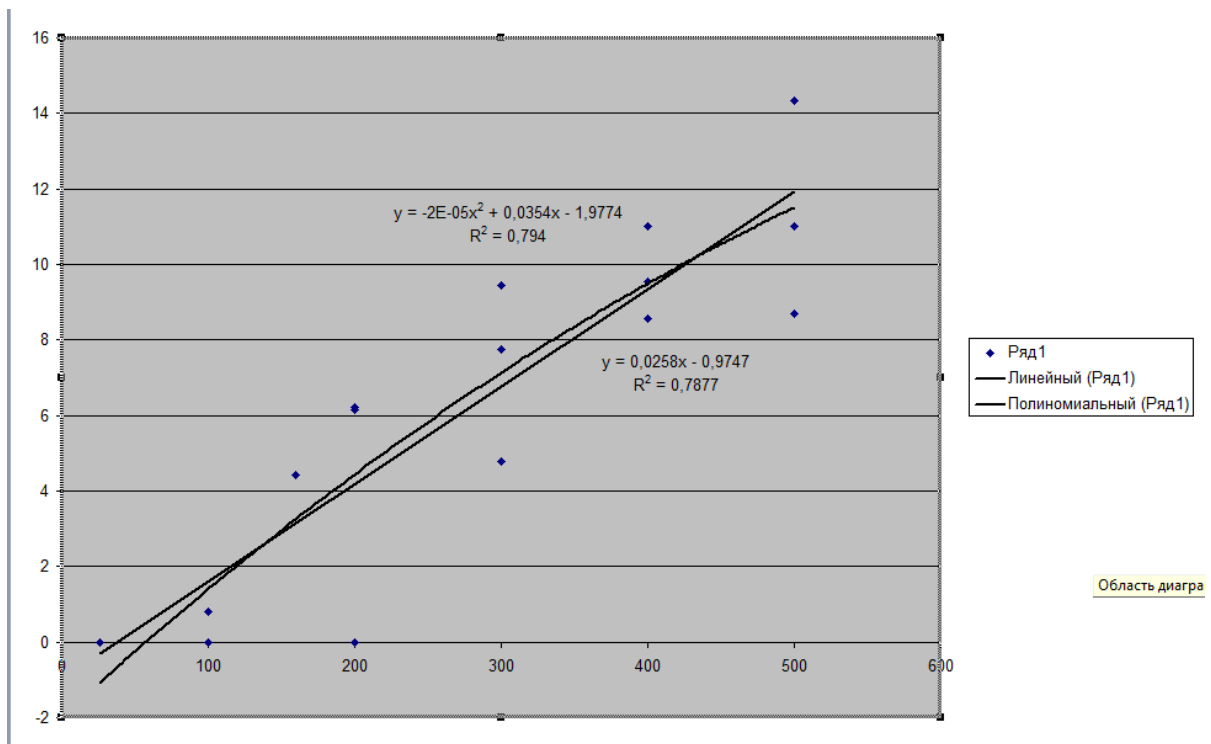


Рисунок 66 – Относительное изменение массы комплексного активатора при температурах ниже 500°C

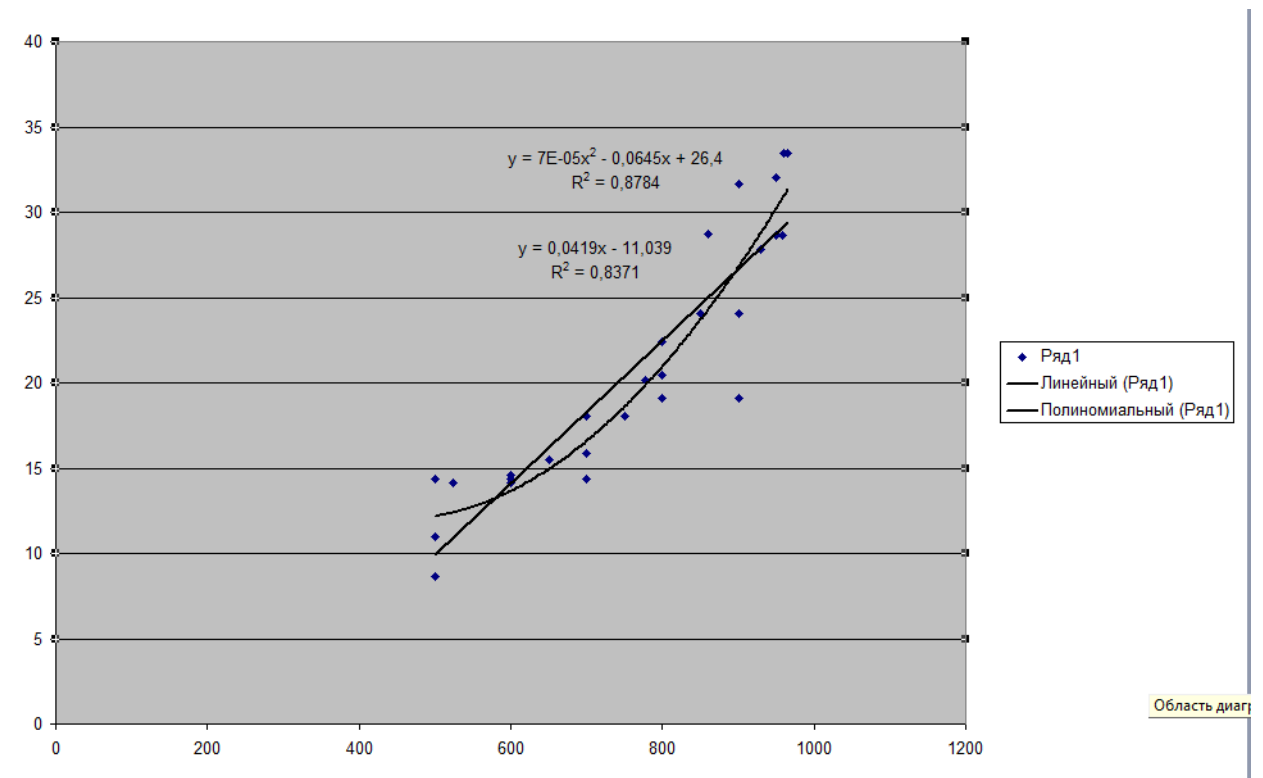


Рисунок 67 – Относительное изменение массы комплексного активатора при температурах выше 500°C

Результаты оцифровки могут быть использованы при составлении комплексных активаторов с использованием формулы:

$$\Delta m_{\text{компл}} = \sum \Delta m_{\text{отн}i} \cdot c_i \quad , \quad (45)$$

где $\Delta m_{\text{компл}}$ – относительное изменение массы комплексного активатора;

$\Delta m_{\text{отн}i}$ – относительное изменение массы i -той составляющей комплексного активатора;

c_i – массовая доля i -той составляющей комплексного активатора.

Полученные результаты могут быть полезны при проведении дальнейших исследований.

Заключение

Выводы:

- выявлены математические модели, которые можно использовать для описания ряда физико-химических процессов, происходящих при пайке в модифицированной среде и предложено направление создания комплексной модели;
- получены зависимости, описывающие влияние технологических факторов на показатели качества соединений при пайке в парах цинка, которые могут использоваться для прогнозирования и управления качеством паяных соединений;
- предложенные методы оптимизации режимов пайки позволяют подобрать режим пайки в зависимости от важности того или иного показателя качества или их совокупности для конкретного изделия;
- выявленные закономерности изменения массы ряда активаторов позволили выявить предпочтительные температурные интервалы их использования, а также предположить механизм некоторых происходящих процессов;
- применение математических методов на каждом из направлений работы позволило повысить объективность и возможность дальнейшего использования полученных результатов;
- полученные результаты позволяют повысить качество паяных соединений и расширить область применения пайки в модифицированной воздушной среде и таким образом достичь поставленной цели работы.

Результаты работы могут быть рекомендованы к использованию при разработке технологических процессов пайки в модифицированной воздушной среде и проведении дальнейших исследований.

Список используемой литературы и используемых источников

1. Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановский Ю.В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. М.: Наука, 1976. 279 с.
2. Антропов В.С., Краснопевцев А.Ю., Федоров А.Л. Получение активных газовых сред при контейнерной пайке // Новые достижения в области пайки. Киев: ИЭС им. Е.О.Патона, 1992. С.64-70.
3. А. с. 1454595 СССР, МКИ4 В 23 К 3/00, С 21 D 9/00. Засыпка затвора контейнера для пайки /Б.Н. Перевезенцев, А.Ю. Краснопевцев, Ю.Н. Тюнин, Е.В. Безверхний, Р.Б. Баймуратов, А.В. Захаров, А.И. Кудряшов, А.К. Голиков (СССР). № 3958523/31-27; заявлено 30.09.85; опубл. 30.01.89, Бюл. № 4. 3 с.
4. А. с. 829360 СССР, МКИЗ В 23 К 1/00, В 23 К 35/38. Способ бесфлюсовой вакуумной пайки в парах активных металлов /Б.Н. Перевезенцев, Ю.Н. Тюнин, А.Ю. Краснопевцев (СССР). № 2773833/25-27; заявлено 04.06.79; опубл. 15.05.81, Бюл. № 18. 3 с.
5. А. с. 929357 СССР, МКИЗ В 23 К 1/00, В 23 К 35/38. Способ пайки в парах легкоиспаряющегося элемента /Б.Н. Перевезенцев, Ю.Н. Тюнин, А.Ю. Краснопевцев (СССР). № 2993037/25-27; заявлено 13.10.80; опубл. 23.05.82, Бюл. № 19. 3 с.
6. Березовский, Б.М. Математические модели дуговой сварки: в 7 т. Том 1. Математическое моделирование и информационные технологии, модели сварочной ванны и формирования шва. Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2002. 85с.
7. Берц Р., Стьюарт В., Лайтфут Е. Явления переноса. М: Химия, 1974. 687 с.
8. Вассерман А.М., Кунин Л.Л., Суровой Ю.Н. Определение газов в металлах. М.: Наука, 1976. 344 с.
9. Графитовый контейнер многоразового использования для получения композитов методами пропитки порошков расплавами, термообработки,

спекания /О.Ю. Колужный, В.С. Новосадов, А.З. Сиразев, П.С. Зырянов //Пайка на службе производства в различных отраслях промышленности: Материалы семинара. М.: ЦРДЗ, 2013. Сборник 2. С. 25-29.

10. Гуреев А.А., Камфер Г.М. Испаряемость топлив для поршневых двигателей. М.: Химия, 1982. 264 с.

11. Есенберлин Р.Е. Пайка и термическая обработка деталей в газовой среде и вакууме. Л. : Машиностроение, 1972. 184 с.

12. Иванов В.Е., Папилов И.И., Тихинский Г.Ф., Амоненко В.М. Чистые и сверхчистые металлы. М.: Металлургия, 1965. 263 с.

13. Ивановский М.Н., Сорокин В.П., Субботин В.И. Испарение и конденсация металлов. М.: Атомиздат, 1976. 216 с.

14. Использование метода композиционного планирования эксперимента для описания технологических процессов: метод. указания /сост. А.Н. Гайдадин, С.А. Ефремова. Волгоград: ВолгГТУ, 2008. 16 с.

15. Кане М.М. Основы научных исследований в технологии машиностроения. Минск: Вышэйшая школа, 1987. 231 с.

16. Карабанов В.В., Бохоров И.О. Пайка в вакууме //Сборка в машиностроении, приборостроении. 2011. №4. С. 31-39.

17. Карабанов В.В., Бохоров И.О. Пайка в газовых средах //Сборка в машиностроении, приборостроении. 2011. №2. С. 30-36.

18. Колачев Б.А., Ливанов В.А., Елагин В.И. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1972. 480 с.

19. Краснопевцев А.Ю. Высокотемпературная контейнерная пайка в автостроении //Автотракторное электрооборудование. 2004. №10. С. 33-35.

20. Краснопевцев А.Ю. Высокотемпературная контейнерная пайка – расширение технологических возможностей //Наука – производству. 2004. № 4. С. 17-19.

21. Краснопевцев А.Ю. Контейнерная пайка: классификация и терминология //Сварочное производство. 2009. №3. С. 40-42.

22. Краснопевцев А.Ю., Коробушкин Н.М., Шишкин К.Ю. Влияние технологических факторов на качество соединений при контейнерной пайке сталей в парах цинка //Сварочное производство. 2009. №8. С. 43-46.
23. Краснопевцев А.Ю., Мальцев С.А., Краснопевцева Е.А., Козина Л.Н. Переход к бесфлюсовой пайке и отказ от свинецсодержащих припоев: положительные и отрицательные стороны //Вестник НГИЭИ. 2015. №6 (49). С. 49-52.
24. Краснопевцев А.Ю., Краснопевцева Е.А. Температурные интервалы активности веществ, применяемых в качестве активаторов //Вестник НГИЭИ. 2014. №12. С. 36-42.
25. Краснопевцев А.Ю., Краснопевцева Е.А. Характер изменения давления газовой среды в контейнере в процессе пайки //Пайка-2018: сб. материалов Междунар. науч.-техн. конф. (Тольятти, 11–14 сентября 2018 года). Тольятти: ТГУ, 2018. С.291-294.
26. Краснопевцев А.Ю. Пайка в контролируемых средах, классификация и развитие //Сварочное производство. 2016. №11 С. 40-45.
27. Краснопевцев А.Ю. Припой, образующиеся в процессе пайки //Сварочное производство. 2010. №12. С. 15-18.
28. Краснопевцев А.Ю. Расчет скорости испарения цинка в условиях высокотемпературной контейнерной пайки //Тез. докл. и сообщ. конф. "Теплофизика технологических процессов". (Тольятти, октябрь 1988 г.). Тольятти, 1988. С. 161-162.
29. Краснопевцев А.Ю., Сафонов М.В., Косянчук А.В., Белоусов С.И.. Оптимизация режимов пайки углеродистых сталей в парах цинка //Пайка-2010. Анализ современного состояния, обсуждение перспектив и достижений в области пайки: Материалы семинара - М.: ЦРДЗ, 2010. Сборник 1. С.35-42.
30. Краснопевцев А.Ю., Сафонов М.В., Краснопевцева Е.А. Исследование изменения массы активаторов при нагреве в контейнере //Пайка-2013: сб. материалов Междунар. науч.-техн. конф. (Тольятти, 10-12 сентября 2013 г.). Тольятти: ТГУ, 2013. С.134-138.

31. Краснопевцев А.Ю., Сафонов М.В., Краснопевцева Е.А., Мальцев С.А. Математические модели зависимости качества соединений от технологических факторов при пайке в парах цинка //Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2016. №4 (38). С. 24-29.

32. Краснопевцев А.Ю., Сафонов М.В., Краснопевцева Е.А. Уточненные регрессионные зависимости показателей качества соединений углеродистых сталей, паянных в парах цинка, от технологических факторов //Пайка на службе производства в различных отраслях промышленности: Материалы семинара. М.: ЦРДЗ. 2013. Сборник 1. С.21-29.

33. Краснопевцев А.Ю., Сафонов М.В., Чумаев Н.А., Ключкова М.С., Кильчевская А.В. Исследование влияния технологических параметров на качество соединений при пайке углеродистых сталей в парах цинка //Пайка-2011. Технология, материалы, производство и эксплуатация паяных изделий: Материалы семинара М.: ЦРДЗ. 2011. Сборник 2. С.38-44.

34. Краснопевцев А.Ю., Сафонов М.В., Чумаев Н.А. Поиск интерполяционной зависимости показателей качества соединений при пайке углеродистых сталей в парах цинка от технологических параметров //Материалы и оборудование для производства паяных конструкций: Материалы семинара. М.: ЦРДЗ. 2011. С.97-103.

35. Краснопевцев А.Ю., Федоров А.Л. Свойства и особенности соединений при парофазной пайке многокомпонентными припоями системы Cu-Zn //Сварочное производство. 1995. №12. С. 30-32.

36. Лашко Н.Ф., Лашко С.В. Пайка металлов. Изд. 4-е. М.: Машиностроение, 1988. 376 с.

37. Машины и аппараты химической промышленности /Под ред. И.И. Чернобыльского. Москва-Киев: Машгиз, 1962. 524 с.

38. Оценка возможности использования припоя ЛК62-05 при бесфлюсовой контейнерной пайке /А.Ю. Краснопевцев, А.Н. Аникин, А.И. Клоков, А.П. Апаев // Современные тенденции развития автомобилестроения

в России. Труды Всероссийской научно-технической конференции. Тольятти: ТГУ, 2003. С. 488-491.

39. Пазухин В.А., Фишер А.Я., Вакуум в металлургии. М.: Металлургиздат, 1956. 520 с.

40. Пайка в контролируемых средах (контейнерная, в вакууме, газовых и жидких средах): Материалы семинара. М. : ЦРДЗ, 2006. 91 с.

41. Пайка сталей с использованием паров активных металлов /Б.Н. Перевезенцев, Ю.Н. Тюнин, Ю.Н. Уполовников, А.Ю. Краснопевцев //Новые достижения в области пайки. Киев: ИЭС им. Е.О.Патона. 1981. С. 50-56.

42. Патент №2523193 РФ, МПК В 23 К 3/00 (2006.01). Контейнер для пайки /А.Ю. Краснопевцев, Б.Н. Перевезенцев, М.В. Сафонов, Н.А. Чумаев (РФ). № 3958523/31-27; заявлено 19.04.2012; опубл. 20.07.2014, Бюл. № 20. 6с.

43. Пахомов Л. Рационализатор УМПО сэкономил предприятию почти 7 млн. рублей [Электронный ресурс] //Республика Башкортотстан: республиканская общественно-политическая газета: URL: <http://www.resbash.ru/news/1716> (дата обращения: 21.02.2015).

44. Перевезенцев Б.Н., Краснопевцев А.Ю. Исследование процессов диффузионного насыщения меди цинком из паровой фазы применительно к технологии высокотемпературной пайки //Адгезия расплавов и пайка материалов.1987. Вып. 19. С. 80-83.

45. Перевезенцев Б.Н., Краснопевцев А.Ю. Исследование процессов бесфлюсовой пайки сталей в парах цинка //Современные методы пайки. Киев: ИЭС им. Е.О. Патона, 1982. С.81-86.

46. Перевезенцев Б.Н., Краснопевцев А.Ю., Рябов В.Н. Изменение состава газовой среды при пайке в присутствии паров цинка //Автоматическая сварка. 1985. № 9. С. 73-74.

47. Перевезенцев Б.Н., Краснопевцев А.Ю., Петерайтис С.Х. Влияние паров цинка и термического цикла пайки на свойства паяемого металла //Автоматическая сварка. 1985. № 10. С. 75-76.

48. Перевезенцев Б.Н., Краснопевцев А.Ю., Тюнин Ю.Н. Исследование процессов испарения применительно к пайке сталей в парах цинка //Пайка в машиностроении: Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конф. «Расширение производства паяных изделий и повышение его эффективности в машиностроении». (Омск, 24-26 июня 1980 г.). Омск 1980. С. 190-193.

49. Перевезенцев Б.Н., Краснопевцев А.Ю., Федоров А.Л. Процессы образования и взаимодействия парогазовых сред при контейнерной пайке //Сварочное производство. 1992. №4. С. 36-37.

50. Перевезенцев Б.Н., Крысин Г.А. Исследование возможностей автовакуумной пайки углеродистых сталей при температурах 950-1000°C //Технология производства сварных и паяных конструкций. Куйбышев. 1980. С. 124-129.

51. Перевезенцев Б.Н., Тюнин Ю.Н., Краснопевцев А.Ю. Применение паров активных металлов при высокотемпературной пайке сталей //Пайка в машиностроении: Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конф. «Расширение производства паяных изделий и повышение его эффективности в машиностроении». (Омск, 24-26 июня 1980 г.). Омск. 1980. С. 193-197.

52. Перевезенцев Б.Н., Шашкин О.В. Активирование поверхности и процессы, протекающие при смачивании титана алюминием и сплавами системы Al-Si //Пайка-2005: Сб. трудов Междунар. науч.-техн. конф. Тольятти: ТГУ, 2005. С.105-110.

53. Петрунин И.Е., Лоцманов С.Н., Николаев Г.А. Пайка металлов. М.: Металлургия. 1973, 280 с.

54. Пузрин Л.Г., Бойко Г.А., Атрошенко М.Г. Автовакуумная высокотемпературная пайка. Киев: Знание, 1975. 20 с.

55. Реферат на тему «Математическое моделирование диффузионных процессов при химико-термической обработке». Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана. Медведева В.А., Москва 2008 [Электронный ресурс]
<http://www.studmed.ru/docs/document22720/content>

56. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: Справочное пособие /Пер.с англ.под ред. Б.И. Соколова. 3-е изд. перераб. и доп. Л.: Химия, 1982. 592 с.
57. Рыбачук А.М., Чернышов Г.Г. Математическое моделирование физических процессов в дуге и сварочной ванне: учеб. пособие. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2007. 74 с.
58. Серебряник И. П. Автовакуумная некапиллярная конструкционная пайка: [произв.-практ. издание]. Киев: Альфа Реклама, 2011. 62 с.
59. Серебряник И.П., Ткаченко В.Н., Шалашный А.Н. Применение пайки для плакирования плоских элементов //Сварочное производство. 1987. № 7. С. 18.
60. Справочник по пайке / Под ред. С. Н. Лоцманова, И. Е. Петрунина, В. П. Фролова. М.: Машиностроение, 1975. 407 с.
61. Справочник по пайке / Под ред. И.Е. Петрунина. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Машиностроение, 1984. 400 с.
62. Справочник по пайке / Под ред. И. Е. Петрунина. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Машиностроение, 2003. 479 с.
63. Таблицы физических величин: Справочник /Под ред. акад. И.К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. 1008 с.
64. Тихоновский А.Л., Тур А.А. Рафинирование металлов и сплавов методом электронно-лучевой плавки. Киев: Наукова думка, 1984. 272 с.
65. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967. 491 с.
66. Фукс Н.А. Испарение и рост капель в газообразной среде. М.: АН СССР, 1958. 90 с.
67. Черепнин Н.В. Сорбционные явления в вакуумной технике. М.: Советское радио, 1973. 384 с.
68. Шупляк А.Ю., Шкаруппа С.П., Штеренберг А.М. Математическое моделирование массопереноса в процессе испарения многокомпонентных

жидкостей //Вестник Самарского государственного технического университета. Серия Физико-математические науки. 2013.№3. С. 98-109.

69. Brazing of Ti to stainless steel in under Ar-gas atmosphere /Y. Miyazawa [et al.] //Brazing, High Temperature Brazing and Diffusion Welding: Lectures and Posters of the 8th International Conference taking place in Aachen on 19th to 21st June 2007. P. 231-234.

70. Feldbauer S.L. A Review of the Fundamentals of Stainless Steel Brazing in a Continuous Style, Controlled Atmosphere Brazing Furnaces //Brazing and Soldering 2006: Proceedings of the 3rd International Brazing and Soldering Conference IBSC 2006. P. 334-337.

71. Hartmann T., Nützel D. Nickel-chromium-based amorphous brazing foils for continuous furnace brazing of stainless steel //Brazing, High Temperature Brazing and Diffusion Bonding LÖT-2010: Lectures and Posters of the 9th International Conference taking place in Aachen on 15th to 17th June 2010. P. 42-47.

72. SCIB – Self-Cleaning Inert-Gas Brazing – a new process for brazing corrosion-resistant metals /Fr.-W. Bach [et al.] //Brazing, High Temperature Brazing and Diffusion Welding: Lectures and Posters of the 8th International Conference taking place in Aachen on 19th to 21st June 2007. P. 235-241.

73. Stephen L. Feldbauer. Hump-Back Versus Straight Through Continuous Furnaces... When and Why? //IBSC2012: Proceedings of the 5th International Brazing and Soldering Conference. P. 271-274.