ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СВЕТЛОЙ ПАЙКИ В АТМОСФЕРЕ ЭНДОГАЗА

А.П.Лебедев

До последнего времени светлая пайка медью, как правило, производилась в атмосфере диссоциированного аммиака. В этих условиях процесс пайки протекал без каких-либо осложнений, так как продуктами диссоциации является азот и водород в молекулярном состоянии. Если процесс диссоциации протекает полностью, то азотирование почти отсутствует, а водород является активным восстановителем, способствующим не только предохранению от окисления, но и восстанавливает существующие окислы. Но применение диссоциированного аммиака усложнено тем, что он поступает на производство не непрерывно, а партиями в баллонах или емкостях. При непрерывном производстве это крайне нежелательно. Кроме того, эта защитная атмосфера относительно дорогая.

Поэтому в настоящее время появилась тенденция применения при светлой пайке в качестве защитной атмосферы эндогаза. Это удобно тем, что эндогаз получается из природного газа, а последний поступает на предприятие непрерывно по газопроводу. Кроме того, эндогаз обладает не менее активным свойством восстанавливать окислы, чем диссоциированный аммиак, а стоимость эндогаза в 6-10 раз ниже.

Но применение эндогаза для светлой пайки может вызвать некоторые осложнения, которые были на Минском заводе электрохолодильников.

Как известно, контролируемая эндотермическая атмосфера - эндогаз является продуктом конверсии углеводородных газов с воздухом. В большинстве случаев исходным сырьем для получения эндогаза является природный газ. Химическая реакция конверсии природного газа с воздухом имеет вид

$$CH_4+\alpha(O_2+3{,}762N_2)=xCO+yCO_2+zH_2+uH_2O+3{,}762N_2\alpha \quad (1)$$

Значения коэффициентов x, y, z, u зависят от многих факторов, но основными из них являются коэффициент расхода воздуха и температура процесса конверсии.

Для получения качественной пайки необходимо очистить поверхности сопрягающихся деталей и меди от окислов. Это достигается восстановлением их газовыми компонентами, содержащимися в печной атмосфере. Такими компонентами в эндогазе являются водород и окись углерода, в диссоциированном аммиаке - водород.

В процессе восстановления водород и окись углерода взаимодействуют с закисью железа по реакциям:

$$FeO + H_2 = Fe + H_2O, \qquad (2)$$

$$FeO + CO = Fe + CO_2. \qquad (3)$$

Реакции (2) и (3) обратимы, а направление их определяется константами равновесия:

$$K_{P_2} = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \quad \text{и} \quad K_{P_3} = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}},$$

где P_{H_2O}, P_{H_2}, P_{CO_2}, P_{CO} - парциальные давления соответствующих газов в атмосфере печи.

При повышенных температурах и давлениях, близких к атмосферному, с достаточной точностью для инженерных расчетов можно считать:

$$K_{P_2} = \frac{H_2O}{H_2}; \quad K_{P_3} = \frac{CO_2}{CO}$$

где H_2O, H_2, CO_2, CO - процентное содержание соответствующих газов в газовой смеси.

Константа равновесия есть отношение количества окислительного компонента к восстановительному, равновесное с чистым металлом и его окислом. Для каждой температуры это отношение - величина постоянная.

Следовательно, если при заданной температуре $\frac{H_2O}{H_2} > K_{P_2}$, то будет происходить окисление и, наоборот, если $\frac{H_2O}{H_2} < K_{P_2}$, то будет происходить восстановление.

Эти рассуждения справедливы и для отношения $\frac{CO_2}{CO}$.

Если при пайке в атмосфере диссоциированного аммиака достаточным условием получения качественной пайки является условие:

$$\frac{H_2O}{H_2} < K_{P_2},$$

то в случае использования в качестве печной атмосферы эндогаза этого недостаточно.

В газовых смесях, содержащих окись углерода, при температурах выше 300° возможна реакция распада окиси углерода:

$$2CO \rightarrow CO_2 + C, \quad K_{P_4} = \frac{CO_2}{[CO]^2}. \qquad (4)$$

Ускорению этой реакции способствует наличие восстановленного железа, которое образуется по реакциям (2) и(3). При развитии реакции (4) на восстановленных поверхностях может откладываться сажистый углерод (графит). Наличие сажистого углерода на контактных поверхностях соединяемых деталей делает их не смачивающимися для меди и соединение деталей не происходит. Чтобы избежать появления сажи в печи, необходимо создать условие для реакции:

$$C+H_2O=CO+H_2, \quad K_{p_5}=\frac{CO\cdot H_2}{H_2O}. \qquad (5)$$

Реакция (5) может развиваться только в том случае, если в атмосфере печи будет содержаться некоторое количество паров воды.

Как уже указывалось, химический состав эндогаза при постоянной температуре в печи зависит от коэффициента расхода воздуха.

Если α = I,0, то в продуктах горения природного газа будет содержаться азот и окислительные газы H_2O и CO_2. Если же α =0,25, то в продуктах конверсии будут только восстановительные газы H_2,CO и азот.

Следовательно, изменяя коэффициент расхода воздуха α =0,25-I,0, можно получить любое количество паров воды в эндогазе в пределах от 0 до максимального при α = I,0.

Для восстановления окислов железа и меди необходимо, чтобы реакция (2) и (3) развивались вправо, а чтобы не выпадал сажистый углерод, реакция (4) должна развиваться влево. Это возможно в том случае, если

$$H_2O < K_2\cdot H_2, \qquad (6)$$

$$CO_2 < K_3 CO, \qquad (7)$$

$$H_2O > \frac{CO\cdot H_2}{K_5}. \qquad (8)$$

Из этих неравенств следует, что количество паров воды в эндогазе должно находиться в пределах

$$\frac{CO\cdot H_2}{K_4} < H_2O < K_2 H_2. \qquad (9)$$

На рис. I представлены кривые изменения химического состава эндогаза в зависимости от коэффициента расхода воздуха.

Заштрихованная часть этих кривых есть область, где выполняется неравенство (8). Из рисунка видно, что качественная пайка медью будет обеспечиваться только в случае, когда коэффициент расхода воздуха будет лежать в пределах α = 0,28-0,42.

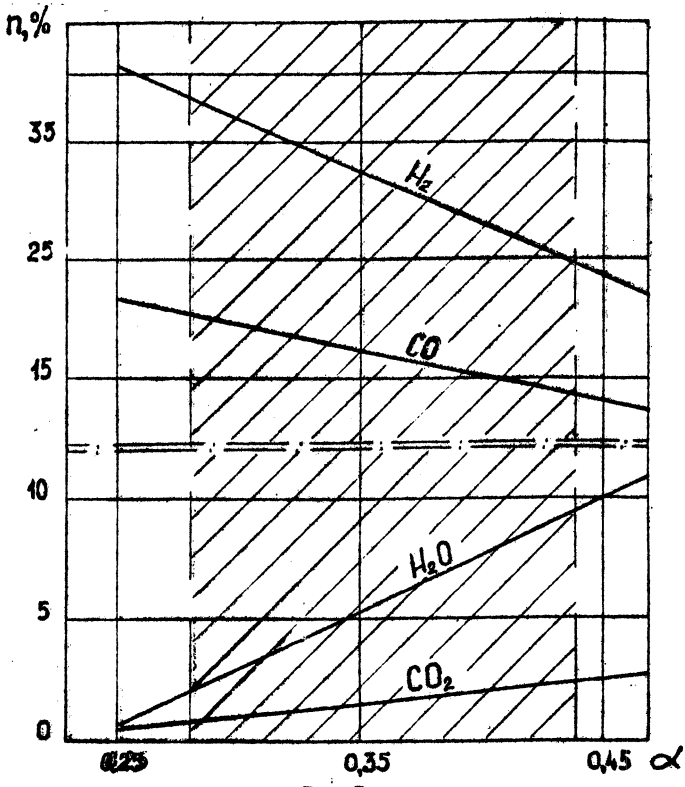

Рис.I.

Зависимость химического состава эндогаза от изменения коэффициента расхода воздуха.

Несколько иная картина наблюдается при пайке стеклом контактов, изготовленных из ферроникелевых сплавов. Образующаяся сажа откладывается на контактах до расплавления стекла. Окись марганца и другие легко восстановимые окислы, входящие в стекло, после расплавления восстанавливаются твердым углеродом, выделяя газообразные продукты восстановления. Ввиду большой вязкости стекла газообразные окислы углерода не могут достаточно быстро выделяться из него, поэтому после затвердевания в стекле образуются газовые пузыри, которые ухудшают электроизоляционные свойства стекла.

Во избежание этого явления необходимо затормозить реакцию (4) за счет увеличения количества паров воды в эндогазе.

Следовательно, качественная пайка медью и стеклом должна производиться в эндогазе, полученном при коэффициенте расхода воздуха $\alpha > 0,28$.

Наличие повышенного количества паров воды несколько замедляет процесс восстановления окислов железа и меди, однако эта скорость будет вполне достаточной для получения качественной пайки как медью, так и стеклом.

Опытным путем установлено, что качественная пайка получается при использовании эндогаза следующего химического состава:

CO_2 - I,8 ÷ 2,0%; CO - I5 ÷ I6%; H_2 - 30 ÷ 34%.

Кроме этого, при использовании эндогаза в качестве атмосферы при светлой пайке следует учитывать следующее:

при $\alpha = 0,28$ генераторы для производства эндогаза быстро засаживаются. Поэтому необходимо поддерживать температуру в реторте генератора I050-II00°С, а это ведет к частому выходу из строя катализатора в реторте и нагревателей;

качественная пайка получается при $\alpha = 0,28-0,35$ (количество CO_2 в эндогазе равно I,2-2,0%). При этом возможно снижать температуру в генераторе до 950-1000 °; стойкость катализатора при этом повышается до I года. Продувку катализатора производить не требуется;

повышение $\alpha > 0,35$ может привести к прогару реторты в нижней части, так как при увеличении количества воздуха в газовоздушной смеси внутри реторты развивается очень высокая температура.