

**TEHNOLOGII INTEGRATE DE BRAZARE CU  
PRECURSORI AVANSAȚI**  
**INTEGRATED BRAZING TECHNOLOGIES WITH  
ADVANCE PRECURSORS**

Teză destinată obținerii  
titlului științific de doctor inginer  
la  
Universitatea Politehnica Timișoara  
în domeniul INGINERIE INDUSTRIALĂ-MMUT  
de către

**BINCHICIU EMILIA FLORINA**

**REZUMAT**

Conducător științific:	Prof.univ.dr.ing. FLEȘER TRAIAN
Referenți științifici:	Prof.univ.dr. ing. VOICULESCU IONELIA
	Prof.univ.dr.ing. IOVĂNAȘ RADU
	Prof. univ.dr.ing. ȘERBAN VIOREL-AUREL

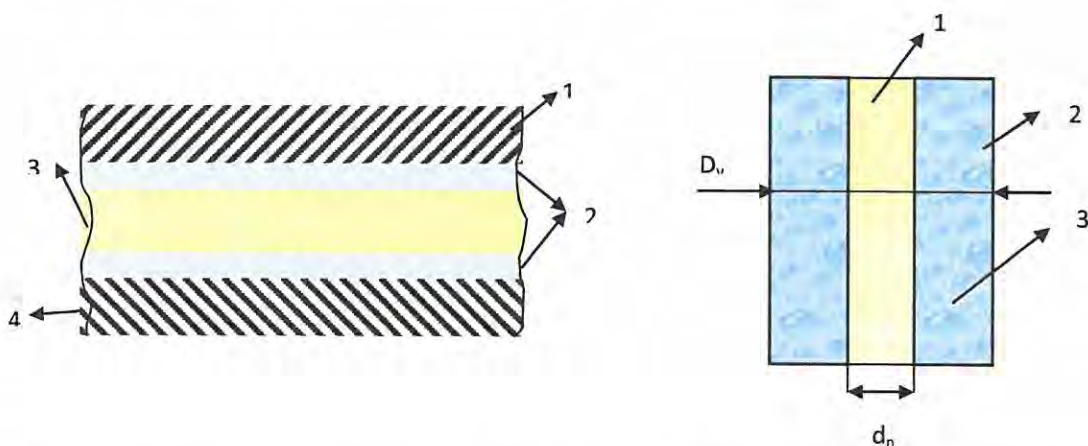
Ziua susținerii tezei: 23 Septembrie 2016

Tematica propusă spre rezolvare, prin programul de cercetare doctorală, se încadrează în domeniul de actualitate al brazării, sistematizat și aprofundat de EABS [EABS, 2014], prin congrese, proiecte internaționale.

Studiile efectuate asupra **stadiului actual** de fabricație a vergelelor învelite pentru brazare s-au finalizat prin următoarele constatări, anume:

- Firmele producătoare prezintă în mod concurențial o gamă largă de produse care se încadrează în normele internaționale privind aliajele și fluxurile dezoxidante;
- Materialele de brazare cu domeniu larg de utilizare și coeficienți ridicați de protecție la avarie, la poluare sau boli profesionale sunt scumpe. Articolele cu pondere mare în preț, sunt costurile argintului și cele privind asigurarea purității componentelor;
- Proprietățile tehnice, tehnologice și de siguranță în exploatare a îmbinărilor brazate sunt dependente de caracteristicile materialelor de brazare ce depind de procedeul de obținere și de parametrii de proces ai brazării
- Metodele de verificare a trasabilității îmbinărilor brazate în stadiul actual sunt teoretice, bazate pe înregistrări în procesul de asigurare a calității, fără probe palpabile pe îmbinare

**Ideea inovativă** a tematicii tezei de doctorat (Figura 1.2), rezultată din analiza condiției tehnologice la brazarea cu flacără și vergele învelite, de realizare a topiturii învelișului dezoxidant înainte de topirea vergelei metalice de adaos [Onza, 1988], constă în compunerea învelișului cu un sistem suplimentar de aliere, care prin topire simultană cu sistemul dezoxidant din înveliș să permită depunerea, pe materialele de îmbinat, a unui strat tampon cu proprietăți adecvate cerințelor de difuzie avansată și/sau dezoxidare suplimentară, fapt ce permite reducerea costurilor de obținere a îmbinărilor brazate.



a) Îmbinare prin suprapunere cu vergele din noua generație. 1-material de bază; 2-depunere realizată de sistemul adjutant de aliere (strat tampon); 3-depunere realizată de vergeaua nudă (strat de umplere); 4-material de bază

b) Vergea învelită din noua generație. 1-vergea nudă; 2-înveliș dezoxidant; 3-sistem adjutant de aliere;  $D_v/d_n$  –coeficient de învelire

Figura 1.2. Principiul novativ al tematicii de cercetare.

În concordanță cu situația și tendințele semnalate în industria materialelor pentru brazare, programul doctoral formulează următoarele **obiective** principale:

1. Sinteza situației actuale și orientări ale fabricației de materiale pentru brazare.
2. Elaborarea unor procedee de realizare de materiale pulverulente cu granule compacte, care asigură îmbunătățirea proceselor de difuzie și protecție la coroziune în/și a metalelor de bază.
3. Experimentări pentru elaborarea de vergele învelite conținând materiale activante chimic pentru brazare, cu randament ridicat și costuri rezonabile.
4. Elaborarea și calificarea unor tehnologii de brazare, aplicate industrial, eficiente tehnic și economic, pentru îmbinări omogene și eterogene.

Coroborat cu acestea se definesc obiective specifice, pentru desfășurarea în condiții favorabile a activităților programului doctoral:

- ✓ elaborarea unor rețete care să genereze materiale pentru brazare cu fluiditate sporită a aliajului, fapt ce asigură o penetrare facilă a rosturilor dintre metalele de îmbinat;
- ✓ elaborarea și realizarea, prin studii și cercetări aplicative, a rețetelor și a procedeelelor de obținere a vergelelor experimentale pentru brazare;
- ✓ optimizarea procedeelelor de obținere, a modelului funcțional și a rețetelor de produs, pe criteriul indice cost-calitate acceptat prin necesitățile sociale;
- ✓ realizarea și caracterizarea modelului funcțional și a procedeelelor de obținere;
- ✓ implementarea rezultatelor în producție și promovarea acestora prin diseminare și comercializare.

Cercetările experimentale au obiective specifice tehnologice, pentru valorificarea rezultatelor de laborator prin elaborarea și calificarea unor tehnologii eficiente economic, de nișă, de importanță majoră pentru economia națională, și nu numai, cum sunt:

- realizarea și caracterizarea îmbinărilor de tip țevă de oțel în țevă de cupru;
- realizarea și caracterizarea îmbinărilor în rost adânc a ranforsantului din carbură de wolfram în suportul din oțel a cuțitelor de freză de decopertat asfalt;
- realizarea și caracterizarea îmbinărilor de tip țevă de oțel în țevă de alamă;
- realizarea și caracterizarea îmbinărilor prin suprapunere și de colț din oțel inoxidabil.

Ca obiective tehnico-economice ale cercetării se menționează:

- ❖ realizarea, cu costuri rezonabile, a unor vergele învelite pentru brazarea cu randament ridicat a îmbinărilor din oțeluri inoxidabile, utilizate în schimbătoarele de căldură;
- ❖ realizarea unor vergele învelite pentru brazarea cu randament ridicat a îmbinărilor eterogene cu solicitări de constrângere, de tipul ranforsanților din carburi metalice sinterizate în suportul din oțel, care permit depunerea simultană prin topire.

**Asigurarea bazei tehnico-materiale și științifice a vergelelor.** La nivel mondial există cunoștințe științifice privind descrierea proceselor de fabricație a vergelelor învelite, de obținere prin turnare/măcinare a precursorilor activanți și de realizare a îmbinărilor brazate.

S-au constatat deficiențe în:

- metodologia de elaborare a rețetelor de produs pentru vergelele învelite cu învelișuri compozite și precursorii activanți chimic;
- procesul de extrudare a învelișurilor pe vergea;
- procesul de elaborare și realizare a vergelelor învelite cu învelișuri compozite;
- deficiențe în aprovizionarea, din producția curentă, cu precursori activanți.

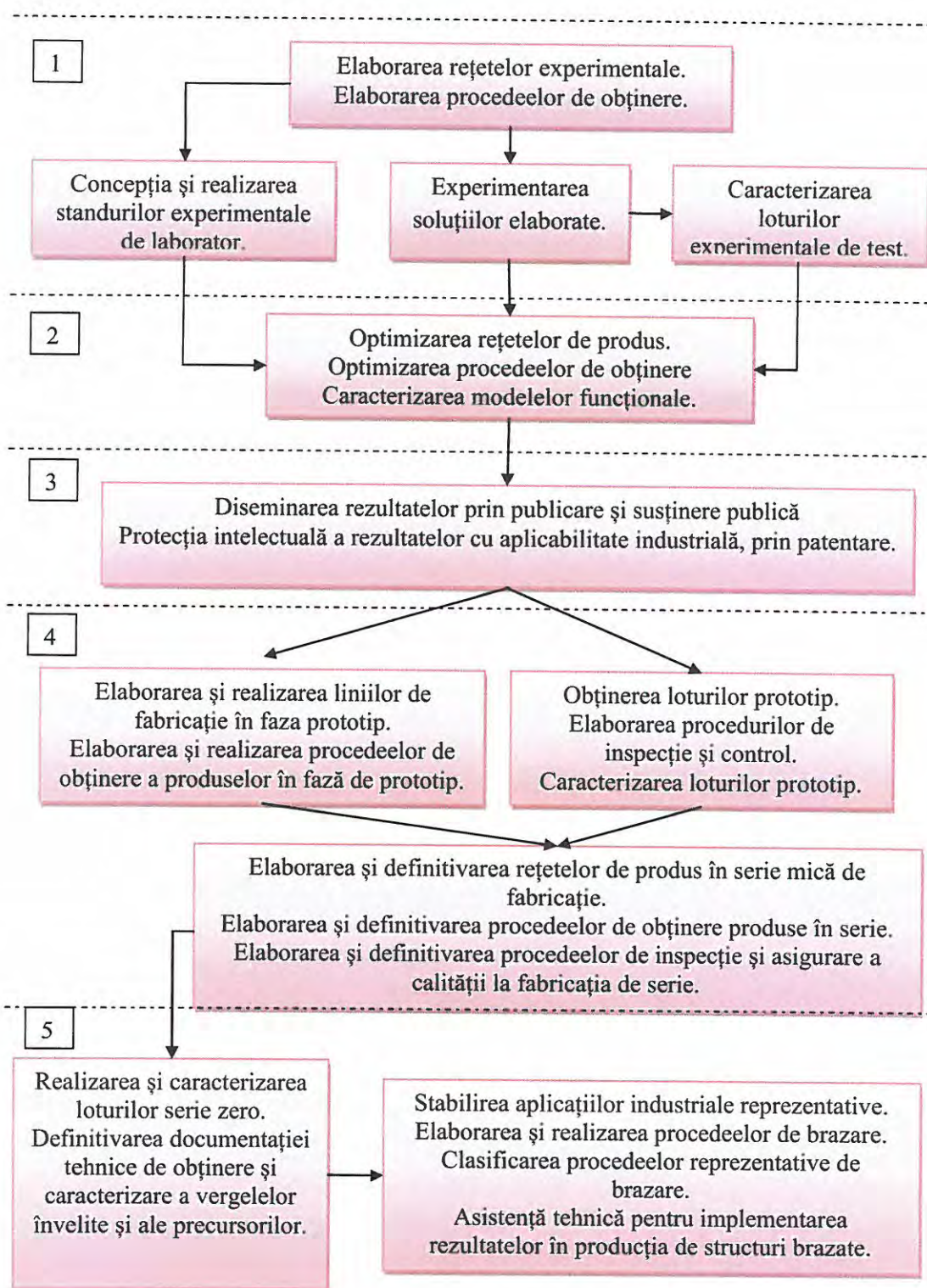


Figura 2.19. Etapele strategice de cercetare

**Metodele de proiectare a rețetelor de produs** au în vedere ecuația bilanțului de material:

$$M_i = \sum_{i=1}^n a_i x_i + \sum_{j=1}^m b_j y_j + \sum_{k=1}^r d_k z_k \quad (2.2)$$

$x_i$  -sunt componentele, în participare masică, a substanțelor constitutive ale sistemului de dezoxidare, substanțe chimice din categoria celor descrise prin SR EN 1045:1999 [SR 1045, 1999] sau norme tehnice de produs;

$y_j$  - sunt componentele, în participare masică, a substanțelor constitutive ale sistemului de aliere, substanțe stipulate prin SR EN ISO 17672:2010 [SR 17672, 2010] ;

$z_k$  - sunt componentele, în participare masică, a substanțelor constitutive ale sistemului de liere-plastifiere;

$a_i; b_j; d_k$  – coeficienții de participare în amestec.

Legea de conservare a maselor s-a extins în vederea elaborării sistemului global de aliere, constituit din vergea și sistemul secundar de învelișul de aliere.

$$\alpha g_p = \epsilon g_{M_i} + f g_{V_N} \quad (2.3)$$

$\alpha$  – este coeficientul de pierdere globală la brazare al elementului chimic, în g;

$g_p; g_{M_i}; g_{V_N}$  – sunt concentrații în element, în g, astfel:  $g_p$ -în depunere,  $g_{M_i}$ -în masa de înveliș,  $g_{V_N}$ -în vergeaua nudă;

$\epsilon; f$  – sunt coeficienți de corecție a participării elementului „g” în raport cu concentrațiile de participare a materiilor prime în amestec.

Omogenitatea se apreciază prin gradului de amestecare „I”

$$I = \frac{\frac{T_1}{T_{med}} + \frac{T_2}{T_{med}} + \dots + \frac{T_n}{T_{med}}}{n} \quad (2.5)$$

în care: I – gradul de amestecare,

$c_1 \dots c_n$  – concentrațiile în diferite puncte măsurate,

$T_1 \dots T_n$  – temperaturile măsurate în diferite puncte,

$c_{om}$  – concentrația omogenă a amestecului,

$T_{med}$  – temperatura medie,

$n$  – număr de puncte de măsură.

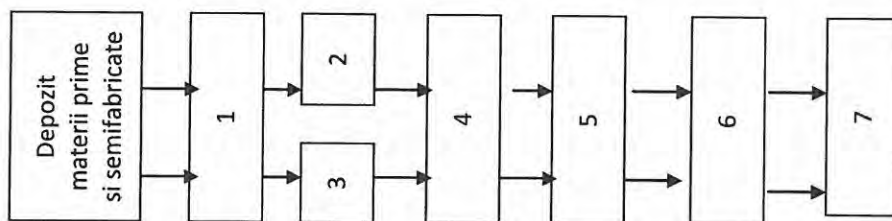
În cazul fabricației materialelor pentru sudare și brazare nu există, în stadiul actual, procedee rapide de verificare a omogenității. În scopul eliminării deficienței am elaborat doua metode cu impact aplicativ asupra domeniului mai sus.



Figura 2.1. Epruvete de analizat.  
1-masă omogenizată; 2-incintă calibrată din grafit; 3-cuptor cu protecție de argon.



Figura 2.2. Vergele învelite de analizat.  
1-vergea învelită; 2-element separator din material ceramic grafitat; 3-cuptor cu incintă vidată.

**Schema bloc a liniei de fabricație:**

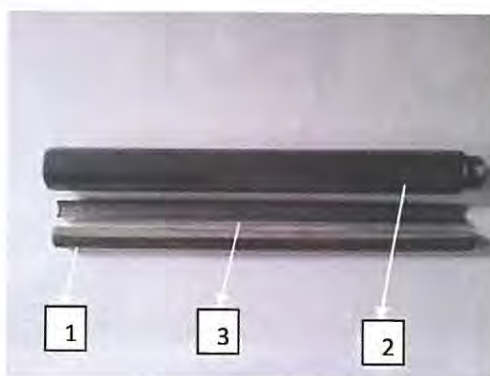
- aparate și SDV-uri de verificare și dozare a componentelor din rețeta de produs(1);
- instalații de amestecare a pulberilor și a maselor păstoase(2);
- mașini de îndreptat și debitare a vergelelor(3);
- extrudare cu piston sau melc dotate cu alimentator de vergele și dispozitive de calibrare a învelișului(4);
- incintă de uscare în aer liniștit, cu posibilități de reglare și control a umidității atmosferice și a temperaturii de uscare(5);
- cuptor de calcinare(6);
- laborator specializat în testarea și caracterizarea materialelor de brazare(7);

**Deficiențe ale utilajelor de fabricație ce pot să apară în procesul de extrudare sunt:**

1. Blocarea vergelelor în trenul de ghidare, rezolvată inovativ prin sistemul elastic de ghidare.



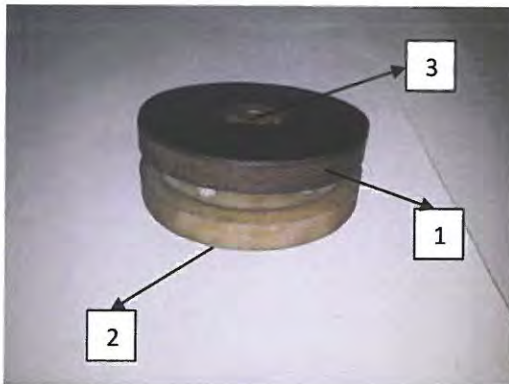
a) 1-conductor vergea nudă din țevă de oțel calibrată la interior; 2-suport conductor dotat cu sistem de blocare.



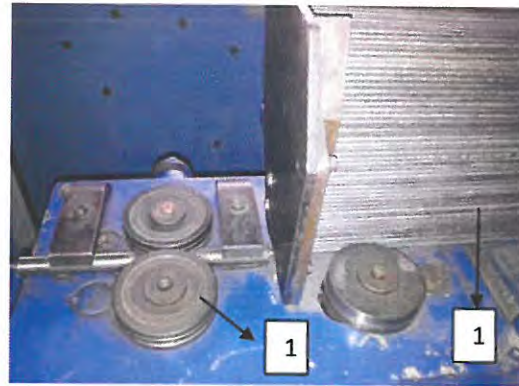
b) 1-conductor vergea nudă din țevă extrudată din teflon; 2- suport conductor dotat cu sistem de blocare; 3-semisuport elastic din oțel.

Figura 2.8. Sistem de antrenare și ghidare.

2. Deformarea vergelelor sub acțiunea rolor metalice de antrenare, rezolvată inovativ prin implementarea unor duble role, una de bachelită și una de teflon, cu posibilități de control a forței de presare și împingere prin reglarea spațiului dintre ele.



c) 1-rolă de bachelită; 2-rolă de teflon; 3-sistem de reglare a distanței între role.

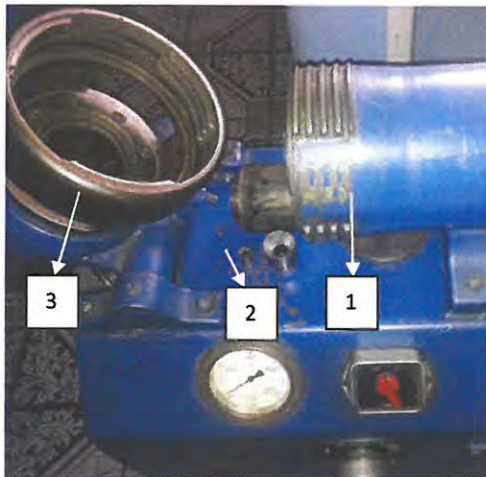


d) 1- role de antrenare din oțel; 2-vergele în mișcare.

Figura 2.8. Sistem de antrenare și ghidare.

**Experimentările privind comportarea masei de învelire la extrudare**, evidențiază necesitatea realizării unor compromisuri tehnice și tehnologice între factorii participanți în procesul de fabricare prin extruziune a vergelelor învelite pentru brazare.

În acest scop s-a conceput un plastometru ce a fost utilizat pentru realizarea cercetării fenomenelor de extrudare.



a) 1-cilindru de forță; 2-sistem de laminare și calibrare a masei de învelire; 3-incintă de extruziune a masei de învelire.



b) 1-duză calibrată de extruziune; 2-suport profilat de susținere a duzei 1; 3-suport profilat de susținere a ansamblului 2; 4-sistem de fixare a ansamblului 3 de incinta de extruziune.

Figura 2.4. Plastometru experimental, ansamblu (a), detaliu (b).

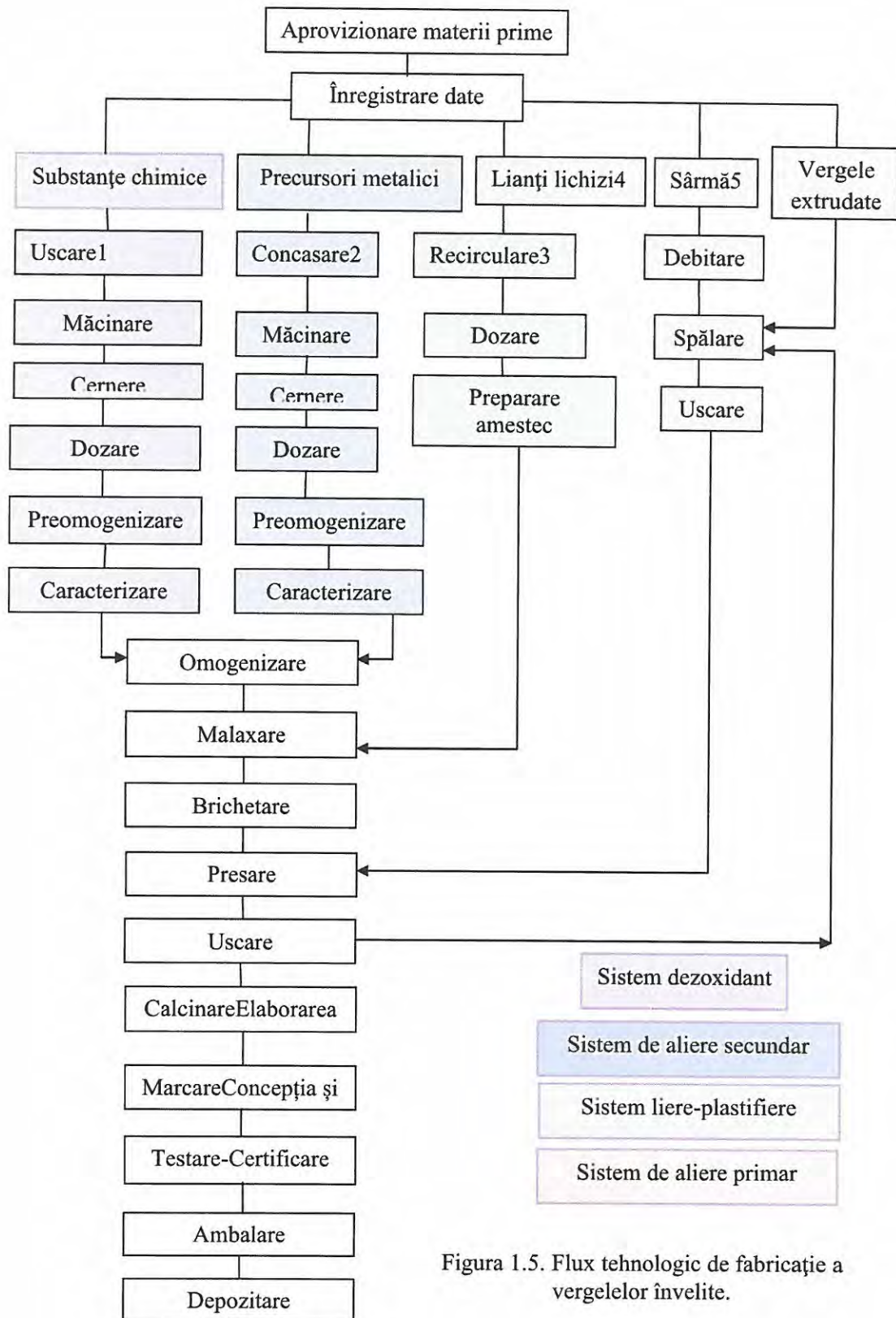


Figura 1.5. Flux tehnologic de fabricație a vergelelor învelite.



Plastometrul astfel realizat a fost utilizat pentru cercetarea caracteristicilor unei rețete generice.

Tabelul 2.2. Rețeta generică a masei de învelire.

Componenți	Ecart de participare /%/		Pas de investigare /%/
	1a	1b	
Sistem de dezoxidare de tip FH10 SR EN 1045:1999	65-85	70	5 (1a)
Sistem de aliere	10	10	0
Sistem de plastifiere-liere de tip hidric	5-25	20	5 (1a)

S-au elaborat două scenarii de cercetare a influențelor reciproce a parametrilor de obținere a vergelelor învelite, funcție de caracteristicile fizice și morfologice ale constituenților din rețetele de produs.

1.a – cu variații a participării în masa de învelire a sistemului dezoxidant și a cel de plastifiere-liere

1.b – pe o rețetă reprezentativă pentru domeniu

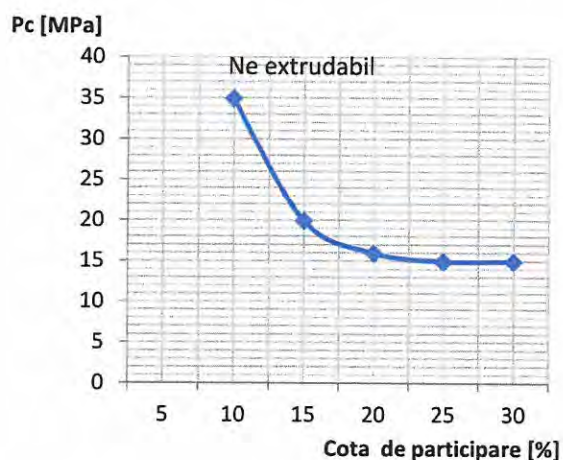


Figura 2.5. Dependența presiunii de extrudare de cota de participare a sistemului de plastifiere-liere în total masă de învelire.

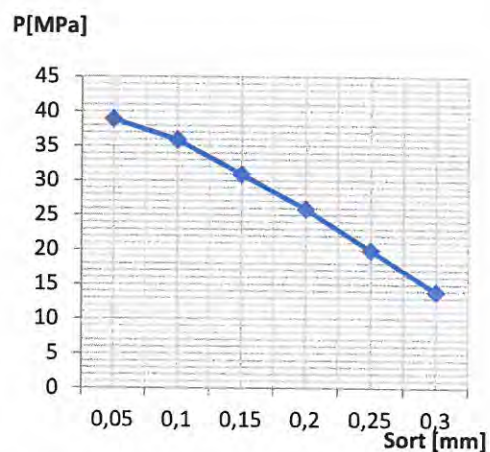


Figura 2.6. Dependența presiunii de extrudare de sorturile granulometrice din alcătuirea sistemului de aliere

**Standurilor de obținere a precursorilor avansați.** Standurile pentru topirea încărcăturii de materii prime sunt constituite din utilaje și elemente specifice fiecărui procedeu de obținere a brichetelor turnate. Inainte de topire, materiile prime au fost cântărite și dozate conform rețetelor de laborator, cu sau fără adăugare de fondanți.

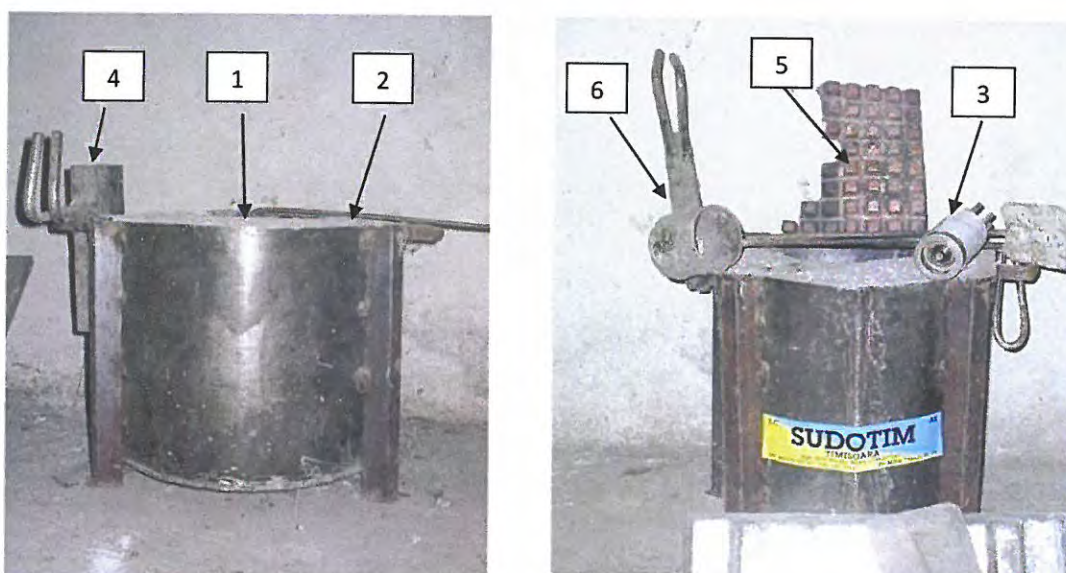


Figura 3.1. Stand de topire a încărcăturii cu flacără de gaze și aer comprimat.  
 1 - creuzetul cuptorului; 2 - carcasă izolatoare; 3 - arzător cu gaz petrolier lichefiat;  
 4 - forma de turnare; 5 – brichete turnate; 6 - oală de turnare.

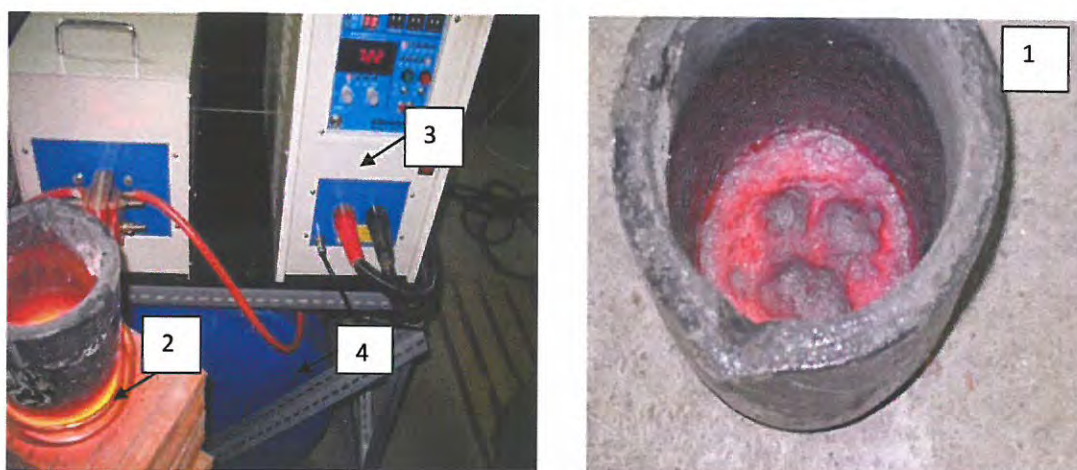


Fig.3.2. Stand de topire în CIF.  
 1 - oală de grafit; 2 - inductor; 3 - un generator de curenți de înaltă frecvență;  
 4 - instalație de răcire cu apă.

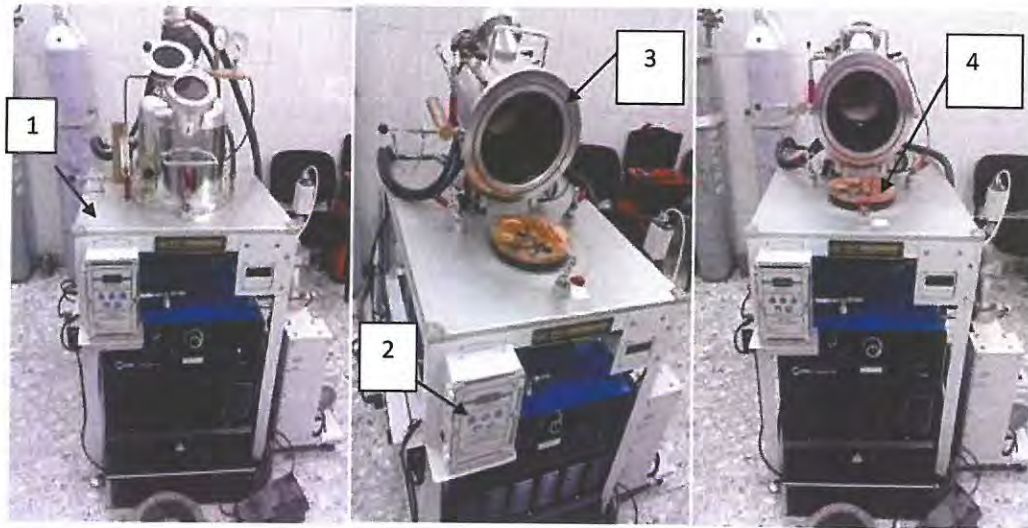


Figura 3.3. Instalația de retopire cu arc în vid MRF ABJ 900.  
1 - batiul instalației; 2 - tabloul de comandă; 3 - camera de lucru în vid;  
4 - platoul de topire.

**Elaborarea șarjelor de materiale activante chimic** în cuptoare CF și CIF s-a realizat prin metoda de topire directă a cuprului, respectiv cupru fosforos, urmată de dizolvare a elementelor de aliere în topitura acestuia.

În cazul procedurii RAV, topirea s-a făcut simultan în platoul de cupru, răcit cu apă, cu respectarea așezării componentelor încărcăturii de la platou spre suprafața de atac a arcului electric în ordinea crescătoare a greutatea specifică, pentru formarea rapidă a unei băi topite de cupru care să înglobeze elementele cu tendință crescută de vaporizare (Zn).

La calculul încărcăturii metalice, procedeul RAV, s-a ținut cont de gradele teoretice de asimilare a elementelor în topitură și de eventualele pierderi prin vaporizare în timpul derulării procesului metalurgic în vid sau în atmosferă controlată de argon. Acestea sunt extrem de reduse, deoarece încărcătura este foarte curată (degresare în etanol și cuva cu ultrasunete timp de 30 minute), iar timpul de elaborare propriu-zis este relativ scurt, ceea ce a limitat la maximum pierderile prin evaporare în timpul producerii arcului electric. Parametrii tehnologici și structura granulometrică a încărcăturii s-au stabilit pentru condițiile de pierderi minime de elemente chimice, dozate pentru șarje de 25 grame/alveolă.

Tabelul 3.5. Parametrii tehnologici pentru metodele CF+CIF.

Tip aliaj	Procedeu de topire/ caracter căptușeală	Încărcătură	Fondant	Ordinea component	Natura forme de turnare
50%Cu-50%Sn (1)	CF/acid silico- magnezian	1000gCu +1010gSn	43%fluorină +8%borax +24%criolit +27%ZnCl	1.Cu-lichid 2.Sn	Fontă
50%Cu-48%Sn-2%Si	CF/acid silico- magnezian	1000g Cu +970g Sn +40g Si	43%fluorină +8%borax +24%criolit +23%ZnCl +4%alumină	1.Cu 2.Sn 3.Si	Fontă
47%Cu-50%Sn-3%P [BinchiciuE, 2014c]	CF/acid silico- magnezian	1000g CuP180 +1010g Sn	43%fluorină +8%borax +24%criolit +27%ZnCl	1.CuP180 2.Sn	Fontă
50%Cu-45%Sn-5%P	CF/silico magnezian	1100g CuP181 +900g Sn	43%fluorină +8%borax +24%criolit +27%ZnCl	1.CuP181 2.Sn	Fontă
50%Cu-40%Sn-8%P-2%Si	CIF/grafit	1020g CuP14 +880gSn +30g Si	43%fluorină +8%borax +24%criolit +21%ZnCl +6%alumină	1.CuP14 2.Sn 3.Si	Ceramic
25%Ag-45%Cu-20%Zn-1,5P- 8,5%Sn	CIF/grafit	1030g Ag156 +500g CuP180 +510g CuSn (1)	43%fluorină +8%borax +24%criolit +27%ZnCl	1.CuP180 +Ag156 2.CuSn	Ceramic
80%Cu-15%Sn-3%Si -2%P	CIF/grafit	1600g CuP180 +380gSn +30gSi	43%fluorină +8%borax +24%criolit +23%ZnCl +4%alumină	1.CuP180 2.Sn 3.Si	Fontă

Tabelul 3.6. Structura încărcăturii pentru procedeul RAV.

Tip aliaj	Încărcătură
54%Cu-43%Sn-3%P	15g Cupru fosforos (CuP180)
	10g Staniu 99,90
50%Cu-47%Sn-3%P	13g Cupru fosforos (CuP180)
	12g Staniu 99,90
55%Cu-38%Sn-3%Ag-4%P	12g Cupru fosforos (CuP283)
	13g Staniu 99,90
49%Cu-38%Sn-9%Ag-4%P	15g Cupru fosforos (CuP286)
	10g Staniu 99,90
92%Cu-6%P-2%Si	25,4g Cupru fosforos (CuP181)+ 0,5gSiliciu metalic
89%Cu-6%P-5%Si	23,75g Cupru fosforos (CuP181)+ 1,25gSiliciu metalic
85%Cu-5%P-10%Si	23,72g Cupru fosforos (CuP181)+ 2,5g Siliciu metalic
80%Cu-5%P-15%Si	21,25g Cupru fosforos (CuP181)+ 3,75g Siliciu metalic
75%Cu-5%P-20%Si	20g Cupru fosforos (CuP181)+ 5g Siliciu metalic

Tabelul 3.7. Compoziția chimică a precursorilor realizați cu instalațiile CF și CIF.

Tip precursor	Compoziția chimică elementală în [% masice]					
	Cu	Sn	P	Si	Ag	Altele
50%Cu-50%Sn(1)	50,66	48,32	---	---	---	1,2
50%Cu-48%Sn-2%Si	49,20	48,10	---	1,90	---	0,8
47%Cu-50%Sn-3%P [BinchiciuE, 2014c]	48,60	46,10	3,20	---	---	Cd+As+Pb= 0,04
50%Cu-45%Sn-5%P	50,31	44,82	4,73	---	---	0,14
50%Cu-40%Sn-8%P-2%Si	50,44	39,33	7,62	1,85	---	0,76
25%Ag-45%Cu-20%Zn-1,5P-8,5%Sn	45,38	8,35	1,48	---	24,75	Zn=18,93 Rest 1,11
80%Cu-15%Sn-3%Si-2%P	81,35	13,61	1,92	2,95	---	0,17

Tabelul 3.8. Compoziția chimică a precursorilor realizați cu procedeul RAV.

Tip precursor	Compoziția chimică elementală în % masice					
	Cu	Sn	P	Si	Ag	Altele
54%Cu-43%Sn-3%P	53,7	42,8	3,4	---	---	0,1
50%Cu-47%Sn-3%P	50,3	46,8	2,8	---	---	0,1
55%Cu-38%Sn-3%Ag-4%P	55,6	37,5	3,7	---	3,1	0,1
49%Cu-38%Sn-9%Ag-4%P	48,7	37,4	4,4	---	9,4	0,1
92%Cu-6%P-2%Si	92,12	---	5,88	2,00	---	0,00
89%Cu-6%P-5%Si	89,28	---	5,72	5,00	---	0,00
85%Cu-5%P-10%Si	84,60	---	5,40	10,00	---	0,00
80%Cu-5%P-15%Si	79,88	---	5,12	15,00	---	0,00
75%Cu-5%P-20%Si	75,20	---	4,80	20,00	---	0,00

În scopul determinării caracteristicilor structurale și sclerometrice, precursorii realizați au fost examinați conform EN ISO 17639:2013 [EN17639, 2013], STAS 7626-79 [STAS7626, 79] și CR12361:2003 [CR 12361, 2003], pe microscopul optic Olympus GX51 din dotarea LAMET București [Voiculescu, 2014]. Probele au fost livrate sub forma de pastile turnate, din care s-au prelevat eșantioane. S-a aplicat procedura de polisare metalografică [Voiculescu, 2015] și lustruire cu pulbere abrazivă de alumină alfa. Suprafețele lustruite au fost atacate prin imersare 3 minute în reactiv metalografic cu următoarea rețetă: 2gFeCl<sub>3</sub>, 5mlHCl, 30mlH<sub>2</sub>O, 60ml etanol.

**Structurile decelate pe precursorii reprezentativi** 50%Cu-47%Sn-3%P; 85%Cu-5%P-10%Si; 49%Cu-38%Sn-9%Ag-4%P; 80%Cu-15%Sn-3%Si-2%P; 50%Cu-45%Sn-5%P; 50%Cu-50%Sn sunt redată în tabelul 3.9 și figurile 3.7, 3.8, 3.9, 3.10, 3.11, 3.12.

Tabelul 3.9. Rezultatele analizelor microscopice.

Compoziție probă	Examinare microscopică [100x;500x]		Fig. Nr.
	Constituenți SR 5000-97	Defecte STAS 5500-74	
50%Cu-47%Sn-3%P	Soluție solidă bifazică $\alpha+\mu$ , bogată în cupru cu oxizi fini	Nu se observă	3.7
85%Cu-5%P-10%Si	Soluție solidă $\alpha$ bogată în cupru cu oxizi fini	Nu se observă	3.8
49%Cu-38%Sn-9%Ag-4%P	Soluție solidă $\alpha$ bogată în cupru și particule cu oxizi uniform distribuiți	Nu se observă	3.9
80%Cu-15%Sn-3%Si-2%P	Soluție solidă $\alpha$ bogată în cupru și particule cu oxizi uniform distribuiți	Nu se observă	3.10
50%Cu-45%Sn-5%P	Soluție solidă $\alpha$ bogată în cupru cu oxizi fini	Nu se observă	3.11
50%Cu-50%Sn.	Soluție solidă $\alpha$ bogată în cupru cu oxizi fini	Nu se observă	3.12

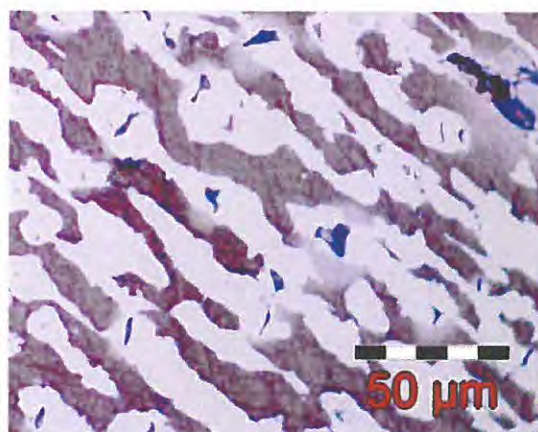


Figura 3.7. Microstructura aliajului bifazic 50%Cu-47%Sn-3%P turnat. Mărire 500x.

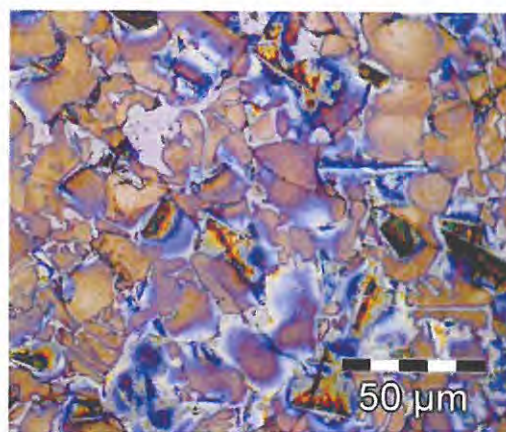


Figura 3.8. Microstructura aliajului 85%Cu-5%P-10%Si turnat. Mărire 500x.

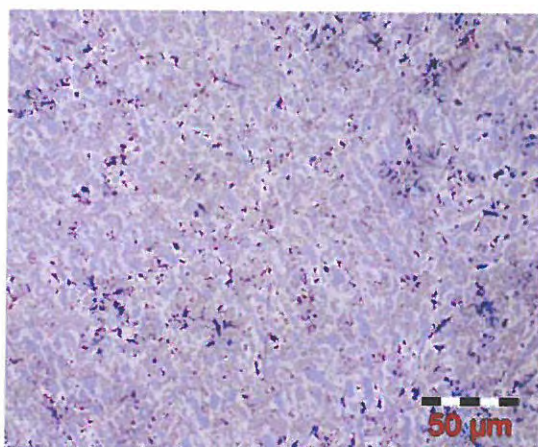


Figura 3.9. Microstructura aliajului bifazic 49%Cu-38%Sn-9%Ag-4%P. Mărire 500x.

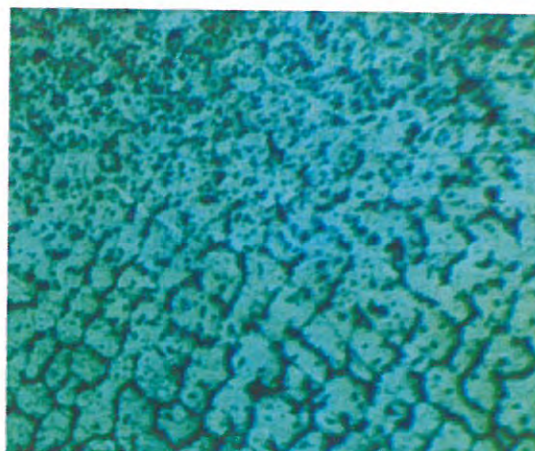


Figura 3.10. Microstructura aliajului bifazic 80%Cu-15%Sn-3%Si-2%P. Mărire 100x.

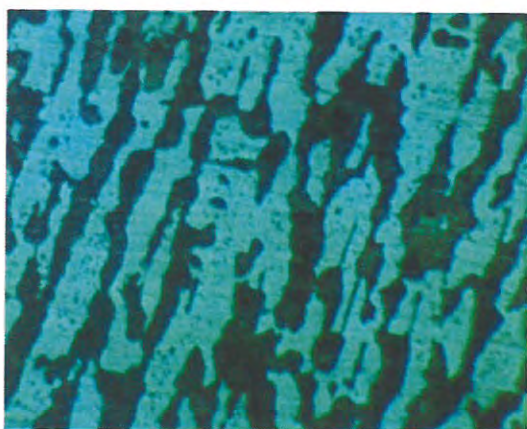


Figura 3.11. Microstructura aliajului bifazic 50%Cu-45%Sn-5%P. Mărire 500x.

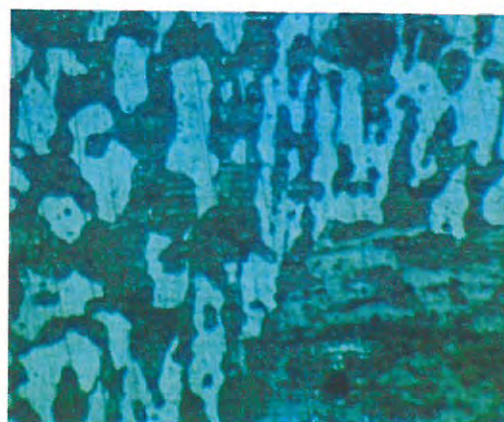


Figura 3.12. Microstructura aliaj 50%Cu-50%Sn. Mărire 500x.

#### Procedeu de obținere a precursorilor pulverulenți prin măcinare



Figura 3.23. Moară planetară cu încărcătură în cuib.

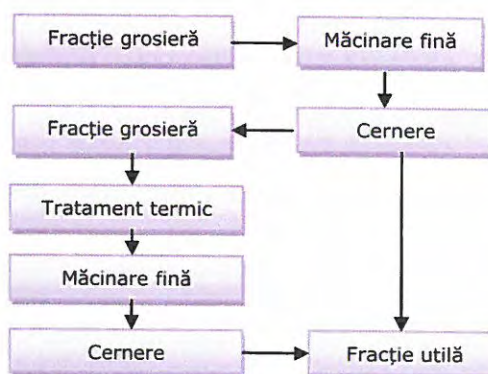


Figura 3.24. Flux tehnologic de obținere a pulberilor activante chimic.

Tabelul 3.13. Parametrii tehnologici la măcinare.

Aliaj/Marcaj	Coef. umplere [%]	Turație cuiș [rot/min]	Timp de măcinare [ore]	Coeficient de scoatere [%]
50%Cu-47%Sn-3%P/1	0,5	4350	65	99,2
		5800	1	
85%Cu-5%P-10%Si/2	0,5	4350	58	98,9
		5800	1	
49%Cu-38%Sn-9%Ag-4%P/3	0,3	4725	183	83,2
		6300	2	
80%Cu-15%Sn-3%Si-2%P/4	0,3	4725	122	89,8
		6300	1	
50%Cu-45%Sn-5%P/5	0,5	4350	63	98,3
		5800	1	
50%Cu-50%Sn/6	0,5	4350	56	99,6
		5800	1	

#### Compoziția chimică elementală a depunerilor cu VI<sub>Ag</sub>25SnSiPR



Figura 4.4. Vergele învelite VI<sub>Ag</sub>25SnSiPR, precursori și vergele nede.



Figura 4.5. Creuzet din grafit și metal depus (MD) cu vergele învelite.



Figura 4.6. Analiza chimică MV și MD.

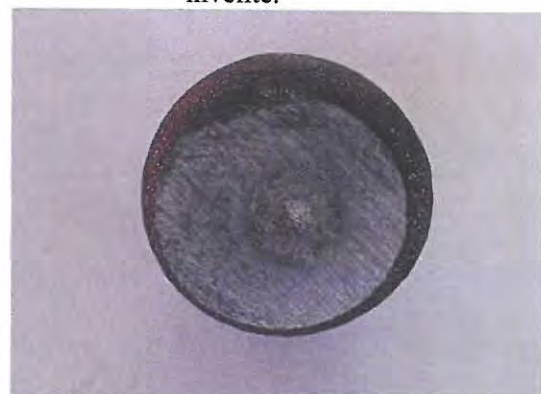


Figura 4.7. Metal depus (MD) analizat.



Tabelul 4.6.Compoziția chimică pe MD și MV.

Marcaj probă	Compoziție [% masice]							
	Ag	Cu	Zn	Cd	Sn	Si	P	Pb
MV Ag125	24,0	39,0	31,0	-/	1,5		max.	max.
SR EN ISO 17672/2010	....	...	...	0,010	...	-/-	0,008	0,025
prescrisă	26,0	41,0	35,0		2,5			
MV determinat	25,2	40,5	32,7	0,008	1,8	0,12	0,006	0,015
MD	25,6	40,7	31,2	0,007	2,1	0,25	0,02	0,011

### Caracterizare structurală și sclerometrică a depunerii cu VI Ag25SnSiPR

Tabelul 4.7. Rezultatele examinării metalografice a MD cu VI Ag25SnSiPR.

Epruvetă	Examinare microscopică SR EN 12797 : 2002		
	Constituenți SR 5000-97	Imprfecțiuni STAS 5500-74	Nr. figură
Metal depus (MD)	Structură de turnare fină	Nu se observă	4.8, 4.9

În figura 4.8 se observă structuri bifazice, soluții solide  $\alpha$  - deschise la culoare și soluții solide  $\beta$  - închise la culoare. Nu se observă microfisuri sau imperfecțiuni de tipul "boli de hidrogen" și/sau pori de oxigen.

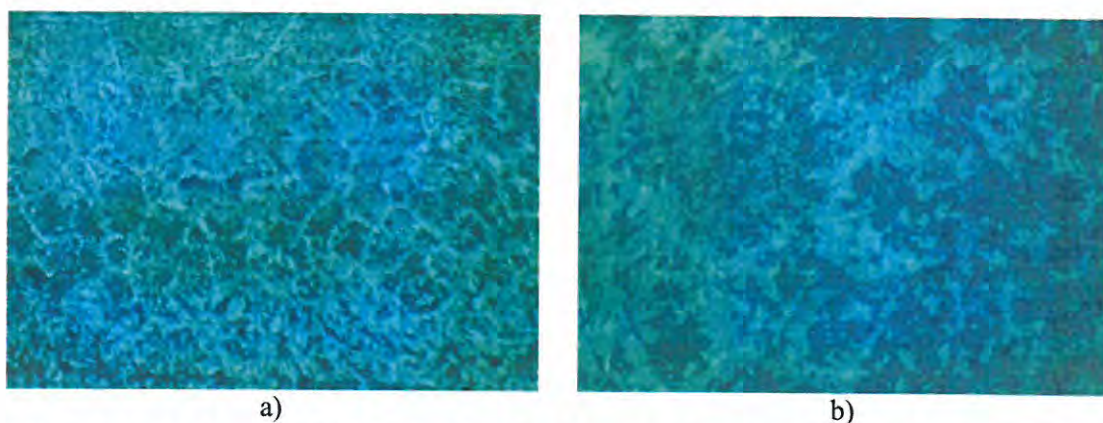


Figura 4.8. MD structuri bifazice, soluții solide  $\alpha$  - deschise la culoare și soluții solide  $\beta$  - închise la culoare-[100X], b-[500X].

Tabelul 4.9. Valori ale durtăți HB.

Produs	Valori de durtate HB	Media
Nou	160; 167; 160; 167; 160	162,8
Standard	143; 152; 157; 143; 143	147,4

### Rețetă și procedeu de obținere a VIAg30SnR

Tabelul 4.12. Rețete experimentale de vergele de tip VIAg30SnR.

Materii prime și materiale	Participare în produs [%masice]	Constituenți [%masice]
Vergele nude SR EN ISO 17672:2010	50-80%	Ag130; $\Phi$ 2x500mm
Flux dezoxidant FH EN 1045:1999	49-10% sort max. 0,2	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 25% amestec mecanic[2/3acid boric+1/3(borax+trioxid de bor)]</li> <li>• 35% hidroxid de potasiu</li> <li>• 25% (1/2florură de potasiu +1/2tetraborat de potasiu)</li> <li>• 15%(liant+plastifiant)</li> </ul>
Precursor activant	1-10% nanopulberi	Ag156 EN ISO17672:2010

Tabelul 4.15. Parametrii de proces folosiți la fabricarea vergelelor VIAg30SnR.

Parametrii de proces	Valori experimentale
Temperatura de brichetare	Min. 40°C
Presiune brichetare	20 $\pm$ 0,1 MPa
Presiune extrudare	25 $\pm$ 0,1 MPa
Debit masic vergele	cca. 4,5 kg/oră
Debit masic amestec înveliș	cca. 3,5kg/oră
Viteză bandă preluare vergele învelite	cca. 8,0 kg/oră

#### Procedeu de fabricație la cald



a.



b.

Figura 4.11. Omogenizator cu melci, a) malaxor b) melci în cuvă.



Figura 4.13. Linie de producție, a) linia cu multiplicator de presiune și bandă de preluare cu o singură cale, b) vergele de brazare.

### Caracterizare depunerilor cu VIAg30SnR

Tabelul 4.16. Compoziția chimică a materialelor analizate

Cod	Compoziție [% masice]							
	Ag	Cu	Zn	Sn	Si	Cr	Mo	V
Ag130 prescris	29-31	35-37	30-34	1,5-2,5	-/0,05	-/0,1	-/0,1	-/0,1
Ag130 determinat	30,2	35,8	31,4	2,1	0,01	0,06	0,08	0,02
Ag156 prescris	55-57	21-23	15-19	4,5-5,5	-/0,05	-/0,1	-/0,1	-/0,1
Ag156 determinat	56,2	22,4	16,3	4,8	0,03	0,08	0,04	0,04
MD VIAg30SnR	30,5	35,3	30,1	2,6	0,01	0,08	0,07	0,03

Tabelul 4.17. Rezultatele examinării metalografice la brazarea cu VIAg30SnR.

Epruvetă	Examinare microscopică SR EN 12797 : 2002		
	Constituenți SR 5000-97	Imprfecțiuni STAS 5500-74	Figură
Metal depus (MD)	Structură de turnare fină	Nu se observă	4.16

Tabelul 4.18. Valori de duritate/microduritate măsurate pe metalul depus la brazarea cu VIAg30SnR.

Valori de duritate HB/MD	Microduritatea VICKERS - HV0,1/MD	Media
175; 180; 180; 172; 179	195; 205; 198; 201; 187	177,2 HB
	Incertitudinea extinsă de măsurare 2,14%	197,2 HV0,1

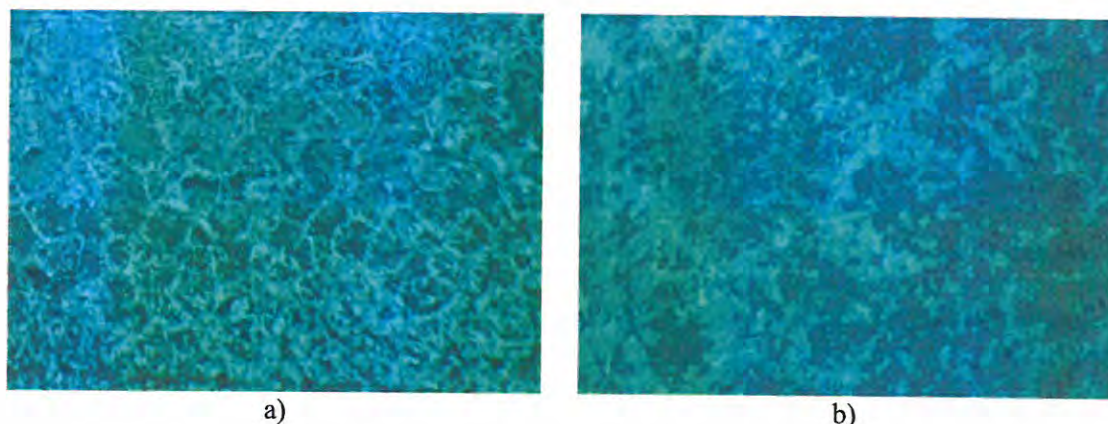


Figura 4.15. Caracteristicile structurale ale MA. a- [100X], b – [500X].

### Rețetă și procedeu de obținere a VIAg40SnR

Tabelul 4.21. Rețete experimentale de vergele de tip VIAg40SnR.

Materii prime și materiale	Participare în produs [%masice]	Constituenți, [%masice]
Vergele nude SR EN ISO17672:2010	45-75%	Ag140; $\Phi$ 2x500mm
Flux dezoxidant FH SR EN 1045:1999	30-15%	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 25% amestec mecanic (2/3acid boric+1/3borax)</li> <li>• 35% hidroxid de porasiu               <ul style="list-style-type: none"> <li>• 25% [1/2floruri în amestec omogenizat de(potasiu+calciu+criolit+Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>) +1/2tetraborat de potasiu]</li> </ul> </li> <li>• 15%(liant+plastifiant)</li> </ul>
Precursor activant nanopulbere	25-10%nanopulberi	10%Ag156+5%(Cu50-Sn48-Si)

Tabelul 4.24. Parametrii de proces pentru fabricarea VIAg40SnR.

Parametrii de proces	Valori experimentale
Presiune brichetare	25±0,1 MPa
Presiune extrudare	25±10 MPa
Debit masic vergele	cca. 7 kg/oră
Debit masic amestec înveliș	cca. 4 kg/oră
Viteză bandă preluare vergele învelite	cca. 11 kg/oră

### Metodologia de brazare

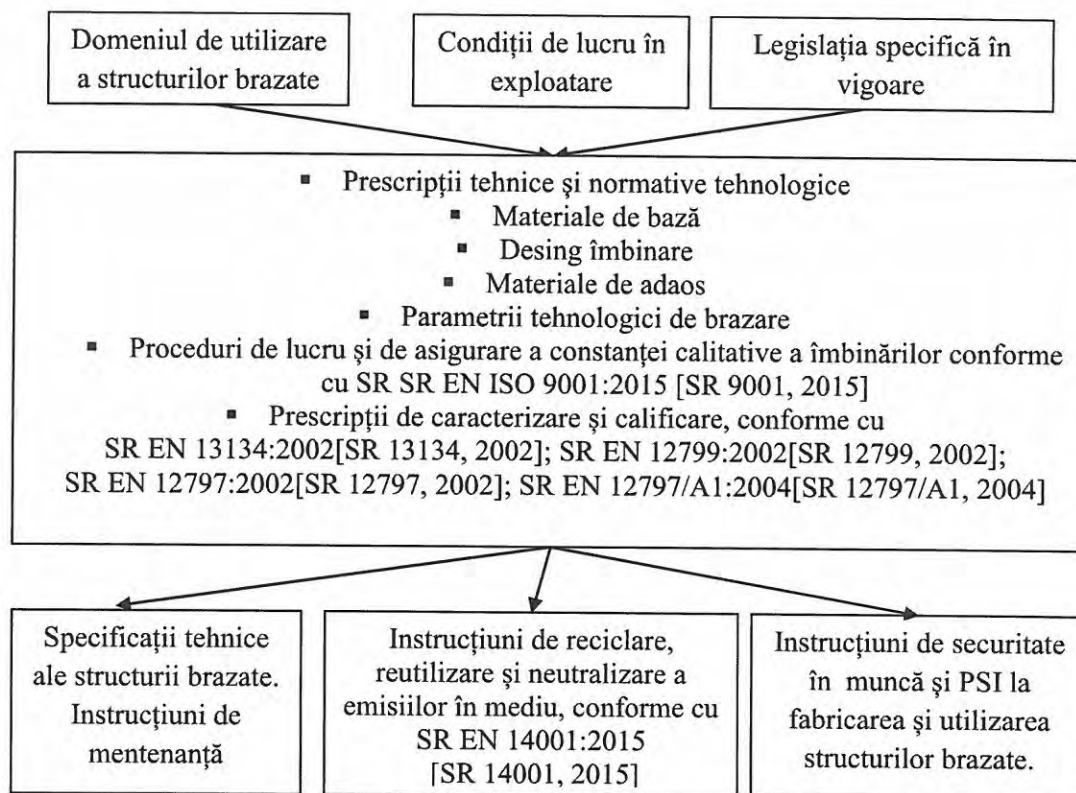
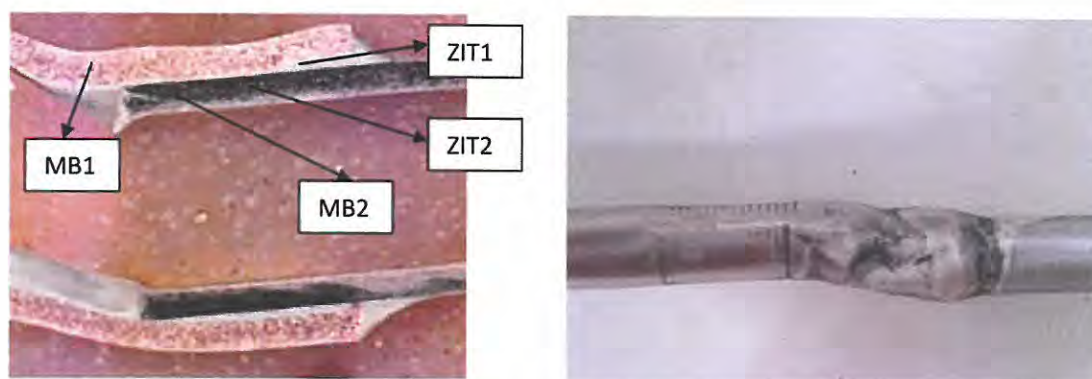


Figura 5.1. Structura logică a procedurii de brazare.

### Realizarea îmbinărilor țevă de oțel în țevă de cupru

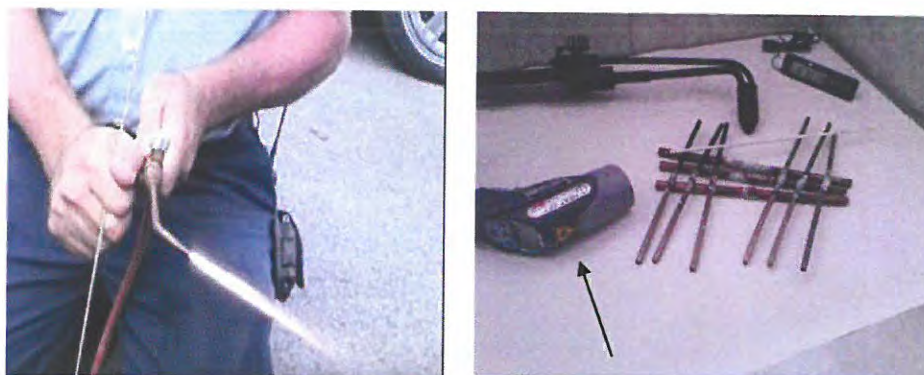


a.

b.

Figura 5.2. Îmbinare de tip țevă de oțel țevă de cupru.

a) proiectare rost; b) îmbinare eterogenă.



a. b.  
Fig. 5.3. Reglarea flăcării oxo-acetilenică:

a) flacără oxo-acetilenică b) îmbinări brazate și echipamente de lucru

#### Caracterizarea îmbinării eterogene brazate de tip țevă în țevă

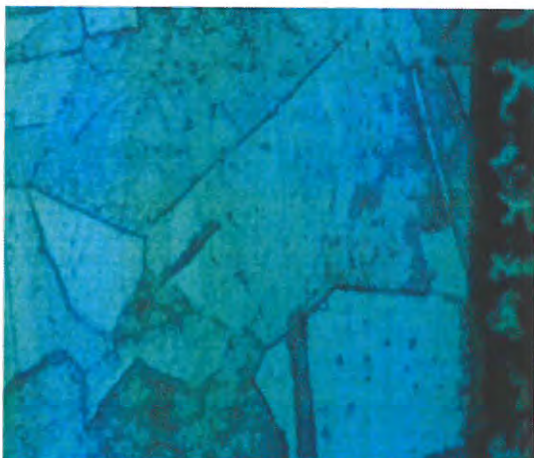


Figura 5.5 ZIT-Cupru [atac E1, 500X ].

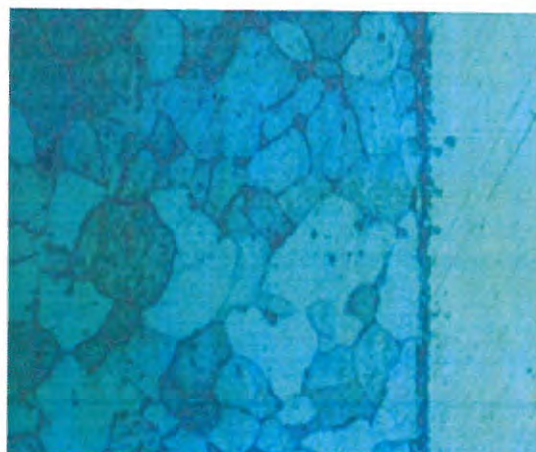


Figura 5.6 ZIT2-Oțel[atac Nital 2%, 500X ].

Tabelul 5.3. Incercări de duritate.

Zona încercată	MB <sub>1</sub>	ZIT <sub>1</sub>	SUD	ZIT <sub>2</sub>	MB <sub>2</sub>
Microdurități	113	92	160	128	143
Vickers HV0,1	122	94	160	132	139
	128	92	181	126	151

Tabelul 5.4 Incercarea la tracțiune.

Marcaj epruvetă	Diametrul inițial d <sub>0</sub> [mm]	Forța maximă F <sub>max</sub> [N]	Zona de rupere	Nr. fig.
Cu-OL	6	890	MB (OL)	5.12



Figura 5.8. Epruvetă solicitată la tracțiune.

### Realizarea îmbinărilor eterogene în rost adânc

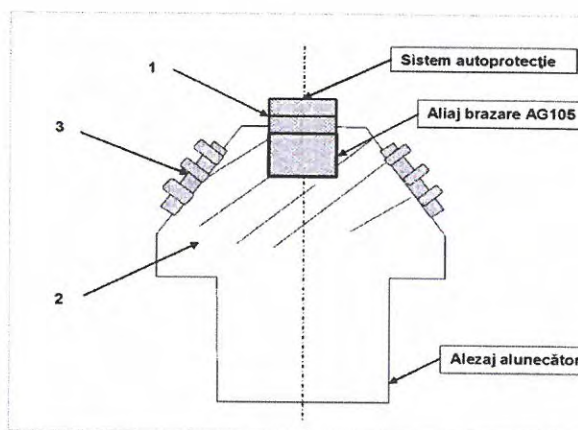


Figura 5.10. Cuțit de freză pentru decopertat asfalt:

- 1) ranforsant-corp tăietor cu sistem de autoprotecție la uzură; 2) suport corp cuțit din oțel slab aliat cu crom; 3) sistem de autoblocare la rotire.



a.



b.

Figura 5.11 Imbinări brazate cu flacără de gaze:

- a) adăugarea de aliaj de brazare și umplerea rostului; b) dinți de freză brazaiți.

### Caracterizarea îmbinării brazate

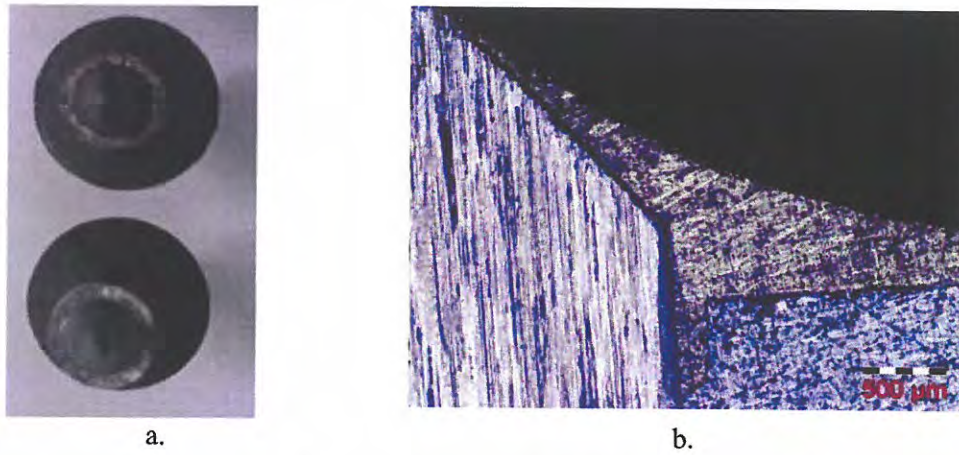


Figura 5.12 Imbinare brazată:

- ) a) examinare vizuala; b) analiză metalografică a zonei de îmbinare în secțiune transversală, 50X.

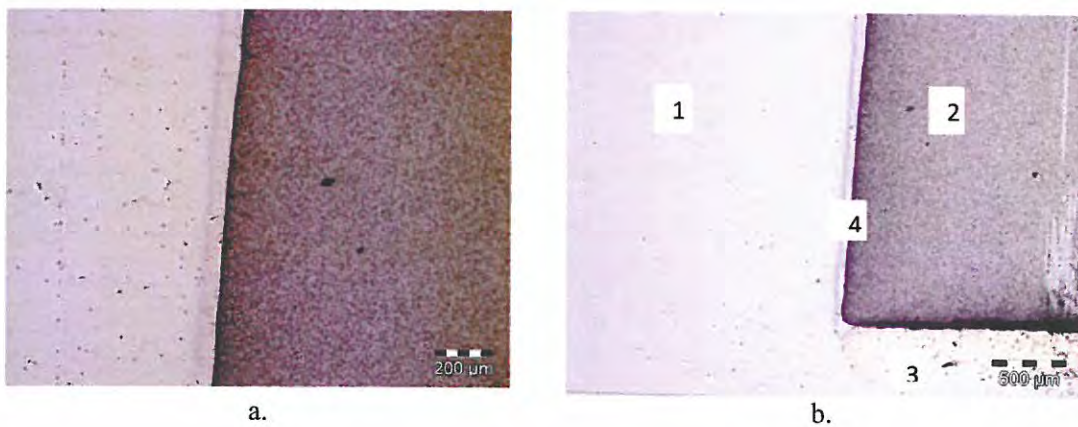


Figura 5.13 Imagini de analiză metalografică;

- a) zonă de tranziție 200X; b) zonă de tranziție 500X. 1-MB suport; 2-MB ranforsant; 3-aliaj de brazare; 4-zonă influențată termic.

Tabelul 5.8. Rezultatele încercărilor de duritate (HV0,1).

Zona încercată	MB <sub>1</sub> -suport	ZIT <sub>1</sub> -suport	MA	CW	Matrici
Microdurități	680	550	160	1480	352
Vickers HV0,1	700	515	160	1560	339
	710	535	181	1410	351



### Realizarea îmbinărilor omogene a oțelurilor inoxidabile

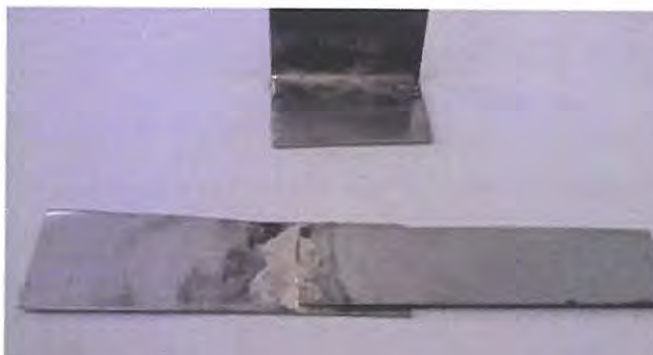


Figura 5.23. Imbinări brazate din oțel 304AISI.

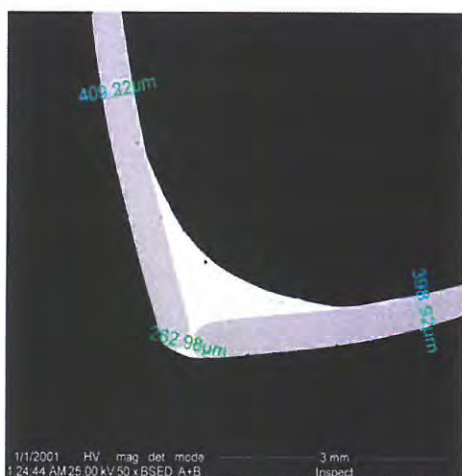


Figura 5.24 Aspectul macrografic în secțiune transversală în cazul probei brazate de colț (proba „L”) 50X.

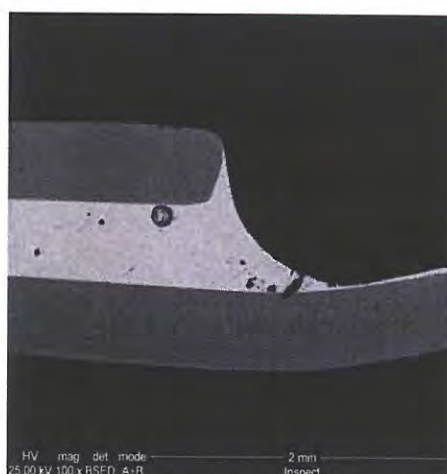


Figura 5.25. Imagine macroscopică a îmbinării brazate prin suprapunere. 100X.

Examinarea vizuală a evidențiat discontinuități de tipul porilor și al unor aderențe de flux, însoțite de deformații remanente ale materialelor de bază., dar nu a evidențiat imperfecțiuni de tipul lipsei de umplere, a golurilor etc., cu dimensiuni mai mari de 0,5mm, constatare ce validează procedeul din punctul de vedere al controlului vizual.

Examinarea probelor prin analiză macrostructurală, în secțiune, a arătat aderență bună a materialelor de adaos la materialele de bază și unghiuri mici de racordare între acestea (Figura 5.24, 5.25).

### Caracterizarea îmbinărilor eterogene

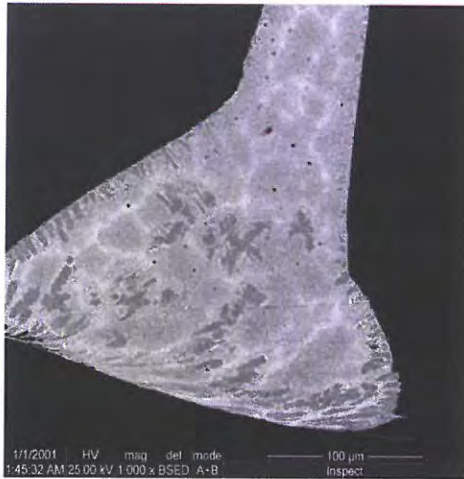


Figura 5.26. Zona de rădăcină a îmbinării de colț 1000X.



Figura 5.27. Zona de trecere între materialul de brazare (aliaj AgCuZnSn) și materialul de bază (oțel inoxidabil 18.8) 10000X.

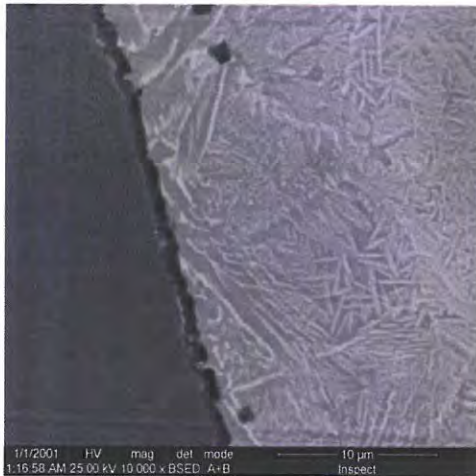


Figura 5.28. Detaliu pe interfață între materialul de bază și materialul depus. Aderență bună și mici pori. Materialul de adaos cu microstructura aciculară 10000X.



Figura 5.29 Imagine macroscopică a îmbinării brazate prin suprapunere. Zona de ieșire a materialului de adaos 100X.

Analiza structurală a zonelor specifice ale îmbinărilor de colț și prin suprapunere nu a evidențiat defecte de tipul precipitărilor, a microfisurilor sau a amorselor de coroziune, iar aderența între materialele de adaos și cele de bază este bună.

### Analiza procesului de difuzie

Analizele metalografice ale zonelor de tranziție ale cazurilor experimentate, detaliate anterior, au evidențiat fenomene de difuzie. Având în vedere caracteristicile fizico-chimice ale oțelurilor inoxidabile, cercetarea proceselor de difuzie se poate considera ca reprezentativă pentru aprecierea capabilității de difuzie a noii generații de materiale de brazare activante chimic.

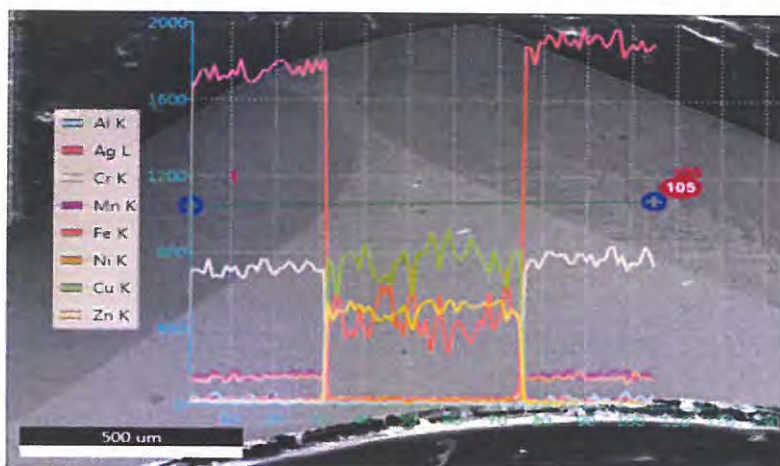


Figura 5.33. Analiza punctuală a compoziției chimice în cazul îmbinării brazate de colț între componente din oțel inoxidabil austenitic, utilizând aliaj Cu-Ag-Zn.



Figura 5.34. Punctele de determinare a compoziției chimice locale, Zona A (400x). 1) MB; 2-4) ZIT; 5) interfața cu materialul de adaos topit.

Analiza datelor prezentate evidențiază fenomene de difuzie a cuprului, a zincului și a argintului, din constituția aliajelor de brazare, în zonele influențate termic ale materialelor de bază, combinate cu efecte minore de transfer de elemente din înveliș.

### Contribuții personale teoretice

- ✓ evaluarea fenomenologică a procesului de brazare între materiale omogene, respectiv eterogene metalurgic;
- ✓ sinteza asupra cercetărilor identificate pe scară largă, în domeniul realizării și utilizării materialelor pentru brazare;
- ✓ evaluarea problemelor în utilizarea materialelor de adaos curenți în domeniul cercetat;
- ✓ analiza prevederilor normative specifice privind utilizarea industrială, respectiv incidența asupra securității și sănătății operatorilor, inclusiv impactul asupra mediului;
- ✓ evidențierea orientărilor semnificative în direcția dezvoltării de materiale pentru brazare;
- ✓ elaborarea metodei de abordare sistemică a proceselor de obținere a structurilor brazate;
- ✓ realizarea unei cercetări asupra procesului de difuzie a principalelor elemente constitutive ale materialelor de brazare activante chimic în oțelurile inoxidabile;
- ✓ elaborarea, pe principiile legilor de conservare a materiei, a metodei de predicție și proiectare a rețetei de produs și a compoziției chimice elementale a depunerilor în funcție de participarea masică, în total produs, a sistemelor de aliere;
- ✓ elaborarea metodelor de verificare rapidă a gradului de amestecare a pulberilor din alcătuirea masei de învelire și a omogenității vergelelor proaspăt extrudate;
- ✓ elaborarea conceptului de dotare a învelișurilor din constituția vergelelor învelite pentru brazare cu sisteme de aliere adecvate scopului urmărit;
- ✓ elaborarea conceptului de sistem de ghidare elastic cu protecție ridicată la flambaj a vergelelor nude;
- ✓ elaborarea conceptului de rolă antrenoare din componente cu proprietăți distincte și posibilități de reglare a forței de apăsare a vergelelor moi din aliaje de argint, prin reglarea mecanică a interstițiului dintre elementele constitutive.

### Contribuții personale practice

- experimentarea a două procedee de obținere, sub formă pulverulentă, a aliajelor cu proprietăți de creștere a caracteristicilor fizico-chimice și tehnologice ale vergelelor învelite pentru brazare;
- realizarea unei baze de date a aliajelor activante chimic, ce conține 16 rețete optimizate de produs, și parametrii tehnologici a proceselor de obținere a acestora prin trei procedee distincte de topire;
- dezvoltarea unei metode de organizare, dotare și structurare a liniilor de fabricație a prealiajelor cu proprietăți prestabilite;
- realizarea unei baze de date cu rețete optimizate a fondanților folosiți la realizarea prin topire a aliajelor de cupru;
- proiectarea și realizarea a șase produse pulverulente noi și inovative, cu proprietăți prestabilite și a unui aliaj mecanic cu aplicabilitate imediată în producția noilor generații de materiale pentru brazare;
- realizarea unei baze de date cu proprietățile structurale și sclerometrice ale aliajelor de interes major pentru realizarea vergelelor învelite pentru brazare eficientă din punct de vedere tehnico-economic;
- dezvoltarea unei metode flexibile de obținere a unor materiale de brazare cu aplicabilitate direcționată și costuri rezonabile;
- dezvoltarea unei noi direcții de cercetare și realizare de depuneri, constituite din două straturi, obținute printr-o singură topire, validată de experimentările de simulare a comportării la încălzire-răcire a aliajelor de brazare și a învelișurilor;

- realizarea unei noi generații de vergele învelite pentru brazare, cu randament ridicat și proprietăți îmbunătățite, prin dotarea învelișurilor cu sisteme metalice adjutante și/sau catalizatori de proces, exemplificată prin trei mărci reprezentative, VIAg25SnSiPR, VIAg30SnR, VIAg40SnR;
- dezvoltarea unui nou procedeu de obținere a vergelelor învelite pentru brazare, caracterizat prin aceea că omogenizarea și extrudarea învelișului pe vergea se efectuează la  $T = 50-60^{\circ}\text{C}$ ;
- aplicarea unei metode practice de identificare, prin culoare și marcări în depuneri, a vergelelor învelite pentru brazare, caracterizată prin introducerea în învelișul decapant-dezoxidant a unor oxizi ușor de eliminat în zgură și a unor particule remanente în depuneri;
- aplicarea unei metode de determinare a compoziției chimice a metalului depus cu noua generație de vergele învelite pentru brazare;
- elaborarea fișelor tehnice ale produselor VIAg25SnSiPR, VIAg30SnR, VIAg40SnR;
- proiectarea procedurii de fabricație, în regim de asigurare a calității, a vergelelor VIAg25SnSiPR, VIAg30SnR, VIAg40SnR;
- proiectarea și aplicarea a patru tehnologii cadru de brazare, cu randament ridicat, corelate cu SR EN 13134:2002[SR 13134, 2002];
- realizarea procedurilor de fabricație și calificare, în regim de asigurare a calității, pentru patru aplicații industriale de structuri brazate, implementarea în producție a noilor tehnologii, validarea rezultatelor și eficientizarea costurilor la trei beneficiari:
  - a) realizarea și caracterizarea îmbinărilor de tip țevă de oțel în țevă de cupru;
  - b) realizarea și caracterizarea îmbinării în rost adânc a ranforsantului din carbură de wolfram în suportul din oțel slab aliat cu Cr din componența dinților de frezat asfalt;
  - c) realizarea și caracterizarea îmbinărilor de tip țevă de oțel în țevă de alamă;
  - d) realizarea și caracterizarea îmbinărilor omogene din oțel inoxidabil;

#### **Direcții de cercetare și extindere a valorificării rezultatelor**

Valorificarea rezultatelor s-a făcut în prima etapă prin experimentarea și calificarea a 4 procedee de brazare și implementarea acestora, cu costuri rezonabile, la trei beneficiari și parțial în cadrul contractului PN-II-PT-PCCA-2011-3.2-0918 - "Materiale și tehnologii performante destinate realizării cuțitelor de freză pentru asfalt – MATFREZ".

Soluțiile brevetabile au fost prezentate la 5 Saloane de Inventică (EUROINVENT, PROINVENT) fiind apreciate cu medalii.

Cunoștințele acumulate se vor valorifica prin cercetări pentru:

- extinderea principiului de fabricație eficientă a materialelor de brazare la o gamă mărită de vergele învelite;
- implementarea principiului de dotare a fluxului dezoxidant cu sisteme activante chimic/metalurgic în producția sârmelor tubulare pentru brazare;
- extinderea conceptului de amestec omogen de pulberi metalice cu fluxuri dezoxidante la realizarea dozelor calibrate sub formă de pastile, cu utilizare la brazarea mecanizată în cuptor la producția de serie;
- extinderea precursorilor activanți chimic la realizarea unor tematici de cercetare cu aplicații punctuale.

## BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- [ASTM E967, 2014] ASTM E967-08(2014) Standard test method for temperature calibration of differential scanning calorimeters and differential thermal analyzers.
- [EABS, 2014] European Association for Brazing and Soldering, <http://www.brazingandsoldering.org/> (accesat la data de 07.09.2014).
- [Brevet, 2012a] RO 125835/2012 – *Vergea pentru brazare din aliaj de argint, cu înveliș dezoxidant* - Binchiciu, H., Voiculescu, Ionelia., ș.a.
- [Brevet, 2012b] RO 125284/2012 - *Inductor pentru Imbinarea prin Brazare, Lipire sau Sudare a Tuburilor si Profilurilor Metalice* - Nicoară, M. Raduță, A., Șerban, V.
- [Constantinescu, 2008] Constantinescu, V. N. - *Dinamica fluidelor viscoase în regim turbulent*, Editura Academiei Române, București, 2008, ISBN 978-973-27-1694-6.
- [Cojocaru, 2014] Cojocaru, M.O., Ghiban, N. - *Tratat de știința și ingineria materialelor metalice, Vol.6, Proiectare-Calitatea produselor-Materiale speciale-Inginerie economică metalurgică*, Editura AGIR, București, 2014, ISBN 978-973-720-533-9.
- [EU, 2012] [Commission Regulation \(EU\) No 835/2012](#) of 18 September 2012 amending Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council on the Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals (REACH) as regards Annex XVII (Cadmium).
- [Matthey, 2001] Matthey, J. - *Metal Joining, Argo-braze for brazing of stainless steel, joint for wet environments*, 2001, UK; <http://www.jm-metaljoining.com/pdfs>
- [MATFREZ, 2012] MATFREZ - *Materiale și tehnologii performante destinate realizării cuțitelor de freză pentru asfalt* - Contract PCCA 188, 2012.
- [Milosavljevic, 2014] Milosavljevic, A., Kostov, A. – *Ecological lead-free solders Sn-In-X (X=Ag, Cu)*, Publisher: Mining and Metallurgy Institute Bor, Serbia, 2014, ISBN 978-86-7827-045-1.
- [Pascu, 2002] Pascu, D. R., Iacob, M., Bușilă, M. – *ATLAS Metalografic pentru îmbinări sudate*, Editura Eurostampa, Timișoara, 2002, ISBN 973-687-071-5.
- [Schwartz, 2003] Schwartz, M. - *Brazing*, Second Edition, The Materials Information Society, ASM International, Materials Park, Ohio 44073-0002, 2003, ISBN 0-87170-784-5.
- [Șaban, 2009] Șaban, R., Dumitrescu, C., Petrescu, M. - *Tratat de știința și ingineria materialelor metalice-Vol.3, Metale, aliaje, materiale speciale, materiale compozite*, Editura AGIR, București, 2009, ISBN 978-973-720-261-1.
- [Trușculescu, 2009] Trușculescu M. – *Materialotehnica,, vol.IV, Metale și aliaje neferoase*, Editura Politehnica, Timișoara, 2009, ISBN 973-625-091-1, 978-973-625-852-7.
- [Voiculescu, 2016] I. Voiculescu, Ionelia., Geantă, V., ș.a – *New alloys from the Cu-P-Si system eased for brazing*, VII<sup>th</sup> International Metallurgical Congress, Ohrid, Macedonia, 2016.