

**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

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

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- | | |
|------------------------|---|
| 1. Automatică | 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații |
| 2. Chimie | 8. Inginerie Industrială |
| 3. Energetică | 9. Inginerie Mecanică |
| 4. Ingineria Chimică | 10. Știința Calculatoarelor |
| 5. Inginerie Civilă | 11. Știința și Ingineria Materialelor |
| 6. Inginerie Electrică | |

Universitatea Politehnica din Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2006

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității Politehnica Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9,

tel. 0256 403823, fax. 0256 403221

e-mail: editura@edipol.upt.ro

Cuvânt înainte

Teza de doctorat a fost elaborată pe parcursul activității mele în cadrul Departamentului de Mașini Mecanice, Utilaje și Transporturi al Universității Politehnica Timișoara.

Pentru sprijinul acordat de-a lungul întregii perioade de realizare a lucrării, pentru îndrumările competente și recomandările făcute cu înalt profesionalism, adresez cu deosebit respect și considerație, cele mai sincere mulțumiri domnului Prof.dr.ing. Traian Fleșer, în calitate de conducător științific.

Mulțumiri doamnei Rachel Winestook din Laboratorul de analize termo-chimică, de sub conducerea domnului Dr. ing. Shmuel Hayun, Departamentul de Știința și Ingineria Materialor, Universitatea "Ben-Gurion" din Beer-Sheva, Israel, pentru sprijinul acordat la investigarea temperaturilor de topire.

Respectul și mulțumirile mele domnului Dr.ing. Strul Moisa, profesor onorific la trei universități din România, care a deținut funcția de inginer șef al departamentului de Ingineria Materialelor din cadrul Universității "Ben-Gurion" din Negev, Beer-Șeva, Israel, pentru sprijinul logistic acordat în desfășurarea cercetărilor experimentale.

Adresez sincere mulțumiri și respect pentru aprecierile și sugestiile profesionale acordate, pentru analiza și evaluarea rezultatelor cercetărilor mele, doamnei Prof. dr. ing. Ionelia Voiculescu, de la Universitatea „Politehnica” din Bucuresti, domnului Prof. dr. ing. Radu Iovănaș, de la Universitatea Transilvania din Brașov, domnului Prof. dr. ing. Șerban Viorel-Aurel de la Universitatea Politehnica Timișoara, domnului Prof. dr. ing. Victor Geantă de la Universitatea „Politehnica” din Bucuresti.

Respectul și mulțumirile mele pentru comisia de îndrumare, formată din Prof. dr. ing. Budău, Prof. dr. ing. Herman Richard de la Universitatea Politehnica Timișoara și CPI dr. ing. Doru Romulus Pascu de la Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare în Sudură și Încercări de Materiale – ISIM Timișoara, Membru corespondent al Academiei de Științe Tehnice din România.

Mulțumesc conducerii Universității Politehnica Timișoara, Departamentului de Mașini Mecanice, Utilaje și Transporturi, pentru sprijinul acordat pe tot parcursul realizării tezei de doctorat.

Timișoara, 2016

Emilia Florina Binchiciu

BINCHICIU EMILIA FLORINA

TEHNOLOGII INTEGRATE DE BRAZARE CU PRECURSORI AVANȘTI

Teze de doctorat ale UPT, Seria 8, Nr. .., Editura Politehnica, 2016, 163 pagini, 130 figuri, 65
tabele.

Cuvinte cheie: Brazare, precursori chimici, materiale ecologice, vergele învelite,
tehnologii de brazare, aliaje activante.

Rezumat: Cercetarea doctorală a avut ca obiectiv principal realizarea unor tehnologii de
interes general de brazare și calificare a patru proceduri eficiente de brazare
ecologică cu randament ridicat.

Studiile efectuate, în vederea realizării obiectivului urmărit, au evidențiat
necesitatea realizării unei noi generații de materiale pentru brazare, cu costuri de
producție reduse și proprietăți de depunere la o singură topire a două straturi,
unul tampon și unul de umplere. Soluția agreată de producere a noilor vergele
pentru brazare are la bază cunoștințe și tehnologii de obținere sub formă
pulverulentă, a materialelor activante chimic și/sau metalurgic, a proceselor de
brazare.

Soluția inovativă, propusă spre cercetare, realizare și validare în cadrul tezei de
doctorat, se referă la obținerea unei noi generații de vergele învelite, prin
diminuarea substanțială a conținutului de argint din sistemul principal de
aliere(vergea) și adaosul minim de argint în sistemul dezoxidant, completat cu
aliaje nano-structurate de tip precursori activanți, având ca finalitate lansarea
noului concept de *”înveliș integrat”*.

Rezultatele cercetărilor efectuate constau în procedee calificate de brazare, trei
materiale de brazare din generația ce depun două straturi la o singură topire,
șase aliaje activante chimic și/sau metalurgic a proceselor de brazare, precum și
procedeele de obținere a produselor menționate mai sus.

CUPRINS

Lista de tabele	7
Lista de figuri	9
CAP.1. SPECIFICUL, PRACTICA ACTUALĂ ȘI DE PERSPECTIVĂ A MATERIALELOR PENTRU BRAZARE	12
1.1. Utilizarea și clasificarea materialelor de brazare	12
1.2. Fluxuri și precursori pentru brazare	16
1.3. Procedee de obținere a vergelelor învelite	18
1.4. Corelarea activității de cercetare cu situația internațională	21
1.5. Obiectivele programului de cercetare doctorală	22
Concluzii	23
CAP.2. CERCETĂRI EXPLORATORII ÎN DOMENIUL REALIZĂRII VERGELELOR ÎNVELITE PENTRU BRAZARE	24
2.1. Aspecte privind obținerea masei de învelire	24
2.2. Cercetări privind extrudarea masei de învelire pe vergea	28
2.3. Cercetări privind procesele de uscare-calcinare a vergelelor învelite pentru brazare	34
2.4. Cercetări exploratorii privind influența siliciului asupra caracteristicilor de topire și friabilitate a aliajelor Cu-P	37
2.5. Strategia de cercetare	41
Concluzii	13
CAP. 3. REALIZAREA MATERIALELOR ACTIVANTE CHIMIC	44
3.1. Elaborarea rețetelor compoziționale și granulometrice a unor precursori	44
3.2. Procedee proprii de obținere a precursorilor din brichete topite	48
3.2.1. Realizarea standurilor de topire și turnare	48
3.2.2. Realizarea precursorilor din brichete topite	50
3.2.3. Caracterizarea precursorilor din brichete topite	53
3.3. Soluțiile proprii de măcinare a precursorilor	56
3.3.1. Examinări pe probele de precursori sub formă de brichete topite	57
3.3.2. Procesul de măcinare a sorturilor nanometrice	59
3.3.3. Obținerea pulberilor aliate mecanic sau din materiale cu friabilitate redusă	63
3.4. Caracterizarea tehnologică a pulberilor	65
3.5. Obținerea precursorilor pulverulenți	67
Concluzii	70
CAP.4. REALIZAREA VERGELELOR ÎNVELITE ACTIVANTE CHIMIC PENTRU BRAZARE	71
4.1. Realizarea vergelelor învelite VAg ₂₅ SnSiPR	72
4.1.1. Elaborarea și realizarea rețetelor optimizate de produs VAg ₂₅ SnSiPR	73
4.1.2. Elaborarea și aplicarea procedeeului optim de obținere a vergelelor învelite VAg ₂₅ SnSiPR	75
4.1.3. Caracterizarea vergelelor VAg ₂₅ SnSiPR	77
4.1.3.1. Determinarea caracteristicilor fizico-chimice ale depunerilor cu vergele de tip VAg ₂₅ SnSiPR	78
4.1.3.2. Determinarea caracteristicilor tehnologice ale vergelelor de tip VAg ₂₅ SnSiPR	81
4.2. Realizarea vergelelor învelite VAg ₃₀ SnR	83
4.2.1. Elaborarea și realizarea rețetelor optimizate de produs VAg ₃₀ SnR	83
4.2.2. Elaborarea și aplicarea procedeeului optimizat de obținere a vergelelor învelite VAg ₃₀ SnR	85
4.2.3. Caracterizarea vergelelor VAg ₃₀ SnR	86

4.2.3.1 Determinarea caracteristicilor fizico-chimice ale depunerilor cu VAg30SnR	87
4.2.3.2 Determinarea caracteristicilor tehnologice pentru vergelele de tip VAg30SnR	90
4.3 Realizarea vergelelor învelite de tip VAg40SnR	91
4.3.1 Elaborarea și experimentarea rețetelor optimizate ale vergelelor VAg40SnR	92
4.3.2 Elaborarea procedurii optimizate de obținere a vergelelor învelite VAg40SnR	93
4.3.3 Caracterizarea vergelelor VAg40SnR	95
4.3.3.1 Determinarea caracteristicilor fizico-chimice ale depunerilor cu VAg40SnR	95
4.3.3.2 Determinarea caracteristicilor tehnologice ale VAg40SnR	96
4.4 Simularea comportării la încălzire-răcire a depunerilor	97
4.5 Simularea comportării la încălzire-răcire a învelișurilor	100
Concluzii	102
CAP.5. ELABORAREA ȘI TESTAREA PROCEDEELOR DE BRAZARE CU	103
MATERIALE ACTIVANTE CHIMIC	
5.1. Obiective tehnologice	103
5.2. Etapizarea procesului practic de brazare	103
5.3. Experimentări pentru realizarea și caracterizarea îmbinărilor de tip țeavă de oțel în țeavă de cupru	105
5.4. Experimentări pentru realizarea și caracterizarea îmbinării în rost adânc	110
5.5. Experimentări pentru realizarea și caracterizarea îmbinărilor de tip țeavă de oțel în țeavă de alamă	116
5.6. Experimentări pentru realizarea și caracterizarea îmbinărilor omogene din oțel inoxidabil	122
5.7. Analiza procesului de difuzie la brazare cu noua generație de materiale	128
Concluzii	130
CAP.6. CONTRIBUȚII PERSONALE ȘI CONCLUZII	131
A. Concluzii generale	131
B. Planul teoretic și literatura de specialitate	132
C. Planul practic	133
D. Direcții de cercetare și extindere a valorificării rezultatelor	134
BIBLIOGRAFIE	135
Anexe	146

LISTA DE TABELE

- Tabelul 1.1 Sinteza situației tehnice și tehnologice în domeniul fluxurilor.
- Tabelul 2.1. Valori ale coeficienților de transfer.
- Tabelul 2.2. Rețeta generică a masei de învelire.
- Tabelul 2.3. Influența granulației asupra presiunii de presare și a debitului de curgere.
- Tabelul 2.4. Coeficienți de învelire de uz general.
- Tabelul 2.5. Variația t_c funcție de natura sistemului de liere-plastifiere.
- Tabelul 3.1. Caracteristici fizice ale elementelor chimice utilizate pentru realizarea verzelelor.
- Tabelul 3.2. Coeficienții de echivalență ai elementelor de aliere.
- Tabelul 3.3. Seriile de rețete analizate.
- Tabelul 3.4. Rețete experimentate realizate.
- Tabelul 3.5. Parametrii tehnologici pentru metodele CF+CIF.
- Tabelul 3.6. Structura încărcăturii pentru procedeul RAV.
- Tabelul 3.7. Compoziția chimică a precursorilor realizați cu instalațiile CF și CIF.
- Tabelul 3.8. Compoziția chimică a precursorilor realizați cu procedeul RAV.
- Tabelul 3.9. Rezultatele analizelor microscopice.
- Tabelul 3.10. Valori măsurate ale microdurității HV0,1 a aliajelor reprezentative.
- Tabelul 3.11. Forța de rupere la compresiune.
- Tabelul 3.12. Rezultatele examinărilor macroscopice.
- Tabelul 3.13. Parametrii tehnologici la măcinare.
- Tabelul 3.14. Densitatea determinată experimental.
- Tabelul 4.1. Rețete experimentale pentru verzele de tip VIAg25SnSiPR.
- Tabelul 4.2. Compoziția chimică a substanțelor utilizate la seriile experimentale.
- Tabelul 4.3. Rețeta granulometrică a fritelor participante.
- Tabelul 4.4. Rețeta de produs pentru verzele de tip VIAg25SnSiPR.
- Tabelul 4.5. Parametrii procedurii de fabricație a verzelelor VIAg25SnSiPR.
- Tabelul 4.6. Compoziția chimică pe MD și MV.
- Tabelul 4.7. Rezultatele examinării metalografice a MD cu VIAg25SnSiPR.
- Tabelul 4.8. Valori ale microdurității măsurate pe proba din aliaj VIAg25SnSiPR.
- Tabelul 4.9. Valori ale durității HB.
- Tabelul 4.10. Unghiuri de umectare obținut la brazarea cu VIAg25SnSiPR.
- Tabelul 4.11. Rezistența la rupere prin forfecare la brazarea cu VIAg25SnSiPR.
- Tabelul 4.12. Rețete experimentale de verzele de tip VIAg30SnR.
- Tabelul 4.13. Rețeta de produs pentru verzele de tip VIAg30SnR.
- Tabelul 4.14. Parametrii de omogenizare.
- Tabelul 4.15. Parametrii de proces folosiți la fabricarea verzelelor VIAg30SnR.
- Tabelul 4.16. Compoziția chimică a materialelor analizate.
- Tabelul 4.17. Rezultatele examinării metalografice la brazarea cu VIAg30SnR.
- Tabelul 4.18. Valori de duritate/microduritate măsurate pe metalul depus la brazarea cu VIAg30SnR.
- Tabelul 4.19. Unghiuri de umectare la brazarea cu VIAg30SnR.
- Tabelul 4.20. Rezistența la rupere prin forfecare la brazarea cu VIAg30SnR.
- Tabelul 4.21. Rețete experimentale de verzele de tip VIAg40SnR.
- Tabelul 4.22. Rețeta de produs pentru verzele de tip VIAg40SnR.
- Tabelul 4.23. Parametrii de omogenizare pentru fabricarea VIAg40SnR.
- Tabelul 4.24. Parametrii de proces pentru fabricarea VIAg40SnR.
- Tabelul 4.25. Compoziția chimică a constituenților folosiți la fabricarea VIAg40SnR.
- Tabelul 4.26. Rezultatele examinării metalografice la brazarea cu VIAg40SnR.

- Tabelul 4.27. Valori de duritate obținute pe MD cu VIAg40SnR.
- Tabelul 4.28. Unghiuri de umectare la brazarea cu VIAg40SnR.
- Tabelul 4.29. Rezistența la rupere prin forfecare la brazarea cu VIAg40SnR.
- Tabelul 4.30. Rezultatele investigațiilor pentru eșantionul alb (40%Ag).
- Tabelul 4.31. Rezultatele investigațiilor pentru eșantionul galben (25%Ag).
- Tabelul 4.32. Temperaturile de topire și curgere ale învelișurilor compozite.
- Tabelul 5.1. Compoziția chimică a materialelor utilizate.
- Tabelul 5.2. Rezultatele examinărilor structurale.
- Tabelul 5.3. Incercări de duritate.
- Tabelul 5.4. Incercarea la tracțiune.
- Tabelul 5.5. Compoziția chimică a suportului.
- Tabelul 5.6. Valorile de duritate ale suportului.
- Tabelul 5.7. Proprietățile aliajelor VC-TiC-Co.
- Tabelul 5.8. Rezultatele încercărilor de duritate (HV0,1).
- Tabelul 5.9. Compoziția chimică.
- Tabelul 5.10. Rezultatele examinărilor structurale.
- Tabelul 5.11. Determinări de duritate.
- Tabelul 5.12. Incercarea la tracțiune.
- Tabelul 5.13. Compoziția chimică a oțelului 304AISI.

Lista de figuri

- Figura 1.1. Breșa tehnologică din industrie în raport cu brazarea cu aliaje de argint.
- Figura 1.2. Principiul novativ al tematicii.
- Figura 1.3. Unghiul de umectare.
- Figura 1.4. Schema bloc a liniei de fabricație.
- Figura 1.5. Flux tehnologic de fabricație a vergelelor învelite.
- Figura 2.1. Epruvete de analizat.
- Figura 2.2. Vergele învelite de analizat.
- Figura 2.3. Schema de curgere a fluidelor vâscoase între doi cilindri.
- Figura 2.4. Plastometru experimental, ansamblu (a), detaliu (b).
- Figura 2.5. Dependența presiunii de extrudare de cota de participație 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.
- Figura 2.7. Dependența debitului masic de sorturile granulometrice din alcătuirea sistemului de aliere.
- Figura 2.8. Sistem de antrenare și ghidare.
- Figura 2.9. Durata de calcinare în funcție de coeficientul de învelire.
- Figura 2.10. Diagrama temperaturii de calcinare în funcție de sortul granulometric.
- Figura 2.11. Montajul experimental cu camera ThermaCam SC 640 pentru determinarea intervalului de topire al aliajelor experimentale.
- Figura 2.12. Analiza termică globală a aliajului P1.
- Figura 2.13. Imaginea termică pentru proba P1 la $T = 887^{\circ}\text{C}$.
- Figura 2.14. Distribuția temperaturilor pe parcursul filmării pentru proba P3, în intervalul de solidificare $T = 830 - 923^{\circ}\text{C}$.
- Figura 2.15. Imaginea termică pentru proba P3 la $T = 923^{\circ}\text{C}$.
- Figura 2.16. Distribuția temperaturilor pe parcursul filmării pentru proba P5, în intervalul de solidificare $T = 900 - 965^{\circ}\text{C}$.
- Figura 2.17. Imaginea termică pentru proba P5 la $T = 965^{\circ}\text{C}$.
- Figura 2.18. Dependența temperaturii de topire de conținutul de Si.
- Figura 2.19. Etapele strategice de cercetare.
- Figura 3.1. Stand de topire a încărcăturii cu flacără de gaze și aer comprimat.
- Figura 3.2. Stand de topire în CIF.
- Figura 3.3. Instalația de retopire cu arc în vid MRF ABJ 900.
- Figura 3.4. Cupru fosforos și siliciu metalic utilizate pentru realizarea șarjelor experimentale.
- Figura 3.5. Platou de topire.
- Figura 3.6. Brichele turnate realizate din aliaje activante chimic.
- Figura 3.7. Microstructura aliajului bifazic 50%Cu-47%Sn-3%P turnat.
- Figura 3.8. Microstructura aliaj 85%Cu-5%P-10%Si turnat.
- Figura 3.9. Microstructura aliajului bifazic 49%Cu-38%Sn-9%Ag-4%P.
- Figura 3.10. Microstructura aliajului bifazic 80%Cu-15%Sn-3%Si-2%P.
- Figura 3.11. Microstructura aliajului bifazic 50%Cu-45%Sn-5%P.
- Figura 3.12. Microstructura aliaj 50%Cu-50%Sn.
- Figura 3.13. Brichele fragmentate.
- Figura 3.14. Bricetă. Secțiuni cercetate.
- Figura 3.15. Zona de rupere 1.
- Figura 3.16. Zona de rupere 2.
- Figura 3.17. Zona de rupere 3.

- Figura 3.18. Zona de rupere 4.
- Figura 3.19. Zona de rupere 5.
- Figura 3.20. Zona de rupere 6.
- Figura 3.21. Precursor fragilizat, tratat termic la 400°C.
- Figura 3.32. Precursor chimic.
- Figura 3.23. Moară planetară cu încărcătură în cuib.
- Figura 3.24. Flux tehnologic de obținere a pulberilor activante chimic.
- Figura 3.25. Histogramele de măcinare a aliajelor cu friabilitate ridicată.
- Figura 3.26. Histogramele de măcinare a aliajelor cu friabilitate medie.
- Figura 3.27. Șpan de măcinat.
- Figura 3.28. Încărcătură de șpan în cuib.
- Figura 3.29. Histograma de măcinare Ag156.
- Figura 3.30. Histograma de aliere mecanică.
- Figura 3.31. Dispozitiv de măsurare.
- Figura 3.32. Pulberi pietrificate din sortul 0,05 mm.
- Figura 3.33. Curbele de presabilitate.
- Figura 3.34. Flux tehnologic de obținere a pulberii din precursori turnați.
- Figura 3.35. Flux tehnologic de obținere a pulberilor aliate mecanic din precursori cu friabilitate redusă.
- Figura 4.1. Linie de fabricație vergele învelite pentru brazare.
- Figura 4.2. Corelarea presiunii de presare, (p), și a participării masice în raport cu granulația, (g), a fluxului dezoxidant $P=f(g)$; $\alpha=f(g)$.
- Figura 4.3. Diagrama de uscare-calcinare.
- Figura 4.4. Vergele învelite VIAg25SnSiPR, precursori și vergele nude.
- 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.
- Figura 4.8. MD structuri bifazice.
- Figura 4.9. Unghi de umectare $(\alpha_1 + \alpha_2)/2$.
- Figura 4.10. Epruvete de tracțiune brazate cu VIAg25SnSiPR.
- Figura 4.11. Omogenizator cu melci.
- Figura 4.12. Variația duratei de omogenizare în funcție de turația melcilor.
- Figura 4.13. Linie de producție.
- Figura 4.14. Diagrama de uscare-calcinare a vergelelor învelite.
- Figura 4.15. Caracteristicile structurale ale MA.
- Figura 4.16. Unghi de umectare.
- Figura 4.17. Probe brazate cu VIAg30SnR.
- Figura 4.18. Diagrama temperaturii de omogenizare.
- Figura 4.19. Vergele învelite VIAg40SnR, precursori, vergele nude și produs finit.
- Figura 4.20. Caracteristicile structurale ale MD cu VIAg40SnR.
- Figura 4.21. Epruvete de tracțiune brazate cu VIAg40SnR.
- Figura 4.22. Graficul DSC-TG pentru eșantionul alb la încălzirea în etapa întâi.
- Figura 4.23. Graficul DSC-TG pentru eșantionul alb la răcirea în etapa întâi.
- Figura 4.24. Graficul DSC-TG pentru eșantionul alb la încălzirea în etapa a doua.
- Figura 4.25. Graficul DSC-TG pentru eșantionul alb la răcirea în etapa a doua.
- Figura 4.26. Graficul DSC-TG pentru eșantionul galben la încălzirea în etapa întâi.
- Figura 4.27. Graficul DSC-TG pentru eșantionul galben la răcirea în etapa întâi.
- Figura 4.28. Graficul DSC-TG pentru eșantionul galben la încălzirea în etapa a doua.
- Figura 4.29. Graficul DSC-TG pentru eșantionul galben la răcirea în etapa a doua.

- Figura 4.30. Microscop Leitz.
- Figura 4.31. Diagrama de încălzire.
- Figura 4.32. Fazele reprezentative de topire a învelișului VIAg25SnSiPR.
- Figura 4.33. Fazele reprezentative de topire a învelișului VIAg30SnR.
- Figura 4.34. Fazele reprezentative de topire a învelișului VIAg40SnR.
- Figura 5.1. Structura logică a procedurii de brazare.
- Figura 5.2. Îmbinare de tip țevă de oțel țevă de cupru.
- Figura 5.3. Reglare flacăra oxi-acetilenică.
- Figura 5.4. MB1 - Cupru.
- Figura 5.5. ZIT1 – Cupru.
- Figura 5.6. ZIT2 – Oțel.
- Figura 5.7. MB2 – Oțel.
- Figura 5.8. Epruvetă solicitată la tracțiune.
- Figura 5.9. Elementele componente ale dintelui clasic de freză.
- Figura 5.10. Cuțit de freză pentru decopertat asfalt.
- Figura 5.11. Imbinări brazate cu flacăra de gaze.
- Figura 5.12. Imbinare brazată.
- Figura 5.13. Imagini de analiză metalografică.
- Figura 5.14. Analiza micrografică a zonei de îmbinare în secțiune transversală.
- Figura 5.15. Design îmbinare de tip țevă de oțel țevă de alamă.
- Figura 5.16. Lot de test al îmbinărilor.
- Figura 5.17. MB1.
- Figura 5.18. ZIT1.
- Figura 5.19. ZIT2.
- Figura 5.20. MB2.
- Figura 5.21. Epruvetă solicitată la tracțiune.
- Figura 5.22. Diagrama Schaeffler.
- Figura 5.23. Imbinări brazate din oțel 304AISI.
- Figura 5.24. Aspectul macrografic în secțiune transversală în cazul probei brazate de colț (proba „L”).
- Figura 5.25. Imagine macroscopică a îmbinării brazate prin suprapunere.
- Figura 5.26. Zona de rădăcină a îmbinării de colț.
- Figura 5.27. Zona de trecere între materialul de brazare (aliaj AgCuZnSn) și materialul de bază (oțel inoxidabil 18.8).
- Figura 5.28. Detaliu pe interfață între materialul de bază și materialul depus.
- Figura 5.29. Imagine macroscopică a îmbinării brazate prin suprapunere. Zona de ieșire a materialului de adaos.
- Figura 5.30. Detalii din zonele de interfață (a) și materialul de brazare topit (b), aflat în interstițiul dintre componentele din oțel inoxidabil austenitic.
- Figura 5.31. Zona de influență termică în zona de intrare a materialului de adaos.
- Figura 5.32. Zona de influență termică în zona de ieșire a materialului de adaos.
- 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 în care s-a determinat compoziția chimică locală, Zona A: 1)MB; 2-4) ZIT; 5) interfața cu materialul de adaos topit.
- Figura 5.35. Distribuția elementală în punctul 5, din figura 5.42.
- Figura 5.36. Distribuția elementală în punctul 4, din figura 5.42.

CAP. 1 SPECIFICUL, PRACTICA ACTUALĂ ȘI DE PERSPECTIVĂ A MATERIALELOR PENTRU BRAZARE

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 [EURO, 2013] și respectiv de alte organizații cu prestigiu științific [Wallc, 2012] [Braze, 2013] [Lynch, 2013] [Lucas, 2013] [Harris, 2013] [TWI, 2014] [Cupall, 2015] [Saru, 2015] [Silva, 2015].

Dinamica caracterului novativ al soluțiilor de perspectivă (Figura 1.1) [Roberts, 2012] este ascendentă, fiind stimulată de tendințele actuale de:

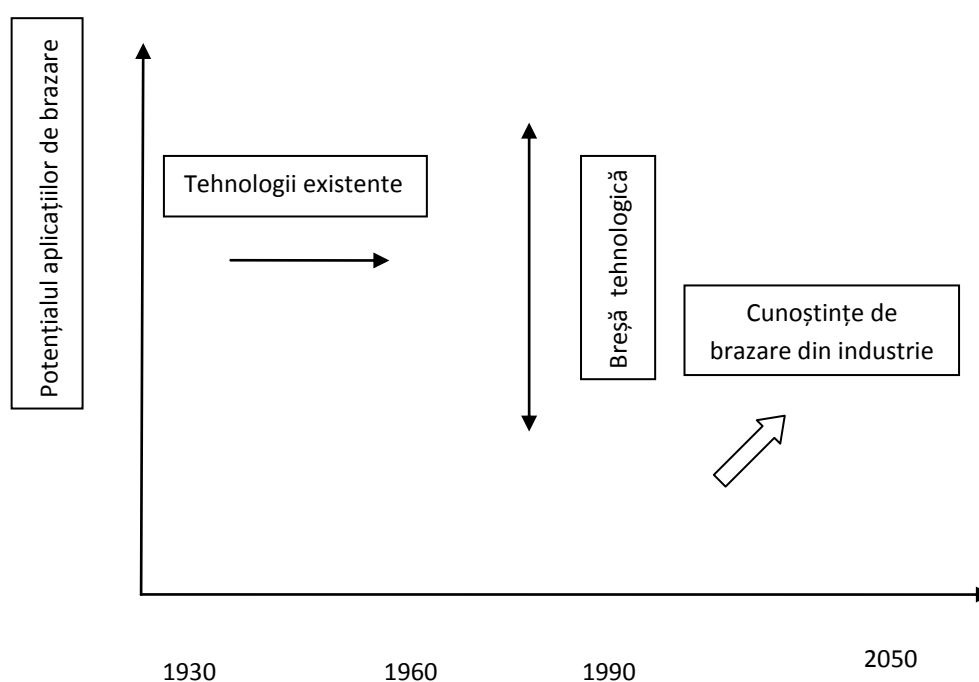


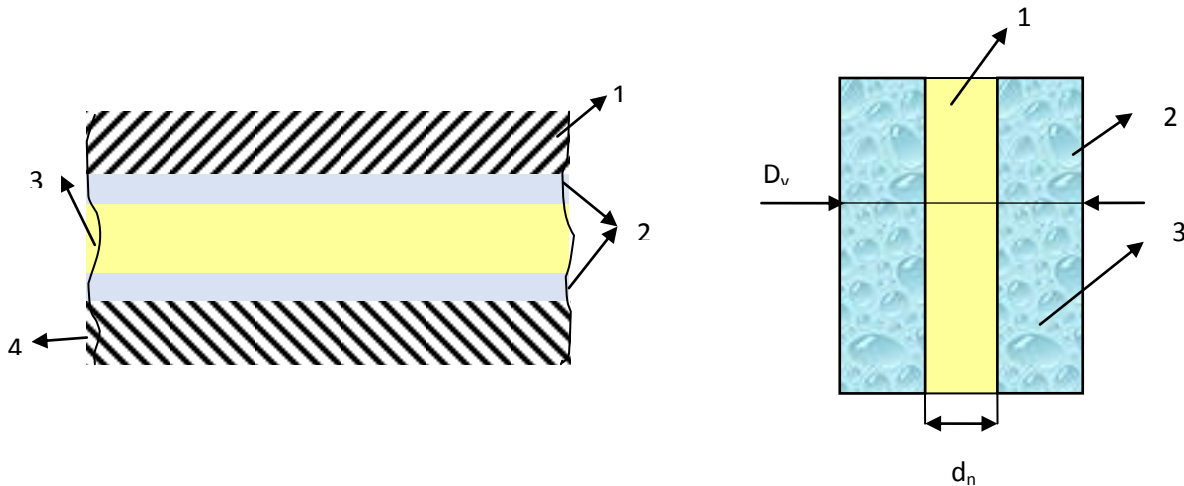
Figura 1.1 Breșă tehnologică din industrie în raport cu brazarea cu aliaje de argint [Roberts, 2012].

- crearea de noi materiale, cum sunt cele compozite sau nanostructurate, care necesită procedee noi de îmbinare;
- tendința accentuată spre miniaturizare a pieselor de îmbinat;
- diversificarea tipurilor de îmbinări și/sau a naturii acestora;
- legislația în curs de implementare, la nivel mondial, care urmărește ecologizarea proceselor de manufacturare și diminuare a riscurilor;
- presiunea constantă și din ce în ce mai mare de reducere a costurilor de fabricație a materialelor și a proceselor de brazare.

Scopul cercetării, selecționat pe baza cerințelor actuale de realizare a produselor cu costuri reduse, respectiv de obținere a unei noi generații de vergele învelite pentru brazare, cu randament ridicat, și de valorificare a rezultatelor în producție prin elaborarea și calificarea noilor procedee de

brazare este condiționat de asigurarea în prealabil a bazei tehnico-științifice și tehnologice de procesare a noilor produse.

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) Imbinare 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.

1.1. Utilizarea și clasificarea materialelor de brazare

Brazarea are la bază un proces complex de difuzie și dizolvare limitată a materialelor de adaos, în și cu materialele de bază metalice, în scopul realizării unor îmbinări nedemontabile între componentele constitutive ale ansamblului brazat. Imbinarea prin brazare a metalelor se realizează cu materiale de adaos având temperaturade fuziune mai mare de 450°C.

În scopul îndeplinirii obiectivului enunțat, cuplurile flux decapant/aliaj de brazare, cunoscute sub denumirea de materiale de adaos, trebuie să aibă caracteristici fizico-chimice specifice, cum ar fi:

- ✓ o bună difuzie a aliajului de brazare în cel de bază pentru a asigura, în zona îmbinării, forțe de coeziune inter-moleculară prin modificarea locală a compoziție chimice a metalului de bază ;
- ✓ intervale optimizate de topire a fluxului dezoxidant și a aliajului de brazare, adecvate și inferioare temperaturii de topire a metalului de bază. Acestea sunt definite prin temperatura de începere a topirii aliajelor pentru brazare până la lichefierea completă a acestora;
- ✓ capacitate ridicată de umectare a materialelor de brazat, asociată fenomenelor de interacțiune între aliajele de adaos utilizate și metalele de bază încălzite la temperatura de umectare, care

se manifestă prin întinderea sau scurgerea aliajelor pentru brazare pe suprafața metalelor de bază, apreciată prin unghiul de umectare (α) (Figura 1.3);

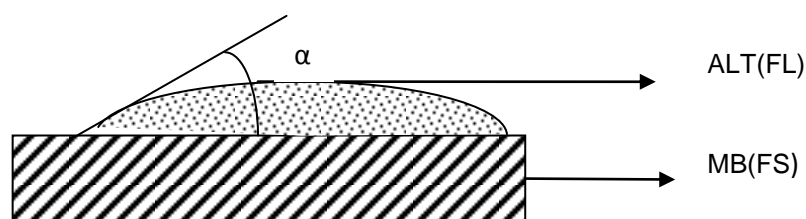


Figura 1.3. Unghiul de umectare. α –unghi de umectare, ALT-aliaj topit, MB-material de bază.

- ✓ tensiuni superficiale ale topiturii, adecvate unor valori a presiunii capilare, care să producă umplerea rostului de către aliajul de brazare, și acoperirea uniformă a suprafețelor de brazat de către topitură și fluxul dezoxidant a zonei de îmbinat și adiacentă îmbinării;
- ✓ densitatea aliajului de brazare și implicit caracteristicile mecanice ale acestuia;
- ✓ compoziție chimică adecvată realizării îmbinărilor brazate;
- ✓ capacitate ridicată de dizolvare a zgurilor reziduale în apă, proprietăți de neutralizare facilă a acestora, corozivitate redusă a fluxului topit asupra materialelor de îmbinat.

Performanțele și domeniile de utilizare ale materialelor de brazare sunt specificate, pentru condițiile minime de folosire, în normative naționale și internaționale, iar aspectele de finețe ale utilizării acestora în producție sunt prezentate în mod concurențial în cataloagele și site-urile producătorilor din domeniu [Wallc, 2012] [Braze, 2013] [Lynch, 2013] [Lucas, 2013] [Harris, 2013] [TWI, 2014] [Cupall, 2015] [Saru, 2015] [Silva, 2015].

Protecția mediului și practicile de dezvoltare durabilă impun realizarea de materiale și tehnologii de brazare ecologice, cu consum minim de energie, materii prime reutilizabile, care permit eliminarea materialelor reziduale prin reciclare și prevederea de măsuri stricte de siguranță și sănătate a operatorilor [World, 2012] [REACH, 2013] [ECHA,2013] [GHG, 2013].

Pentru aliajele, fluxurile și procedeele de brazare ce concură la realizarea prezentei teme de cercetare, au fost accesate normative specifice SR EN 13134:2002 [SR 13134, 2002] SR EN 1045:1999 [SR 1045, 1999] și SR EN ISO 17672:2010 [SR 17672, 2010] și respectiv practicile de dezvoltare durabilă, iar prescripțiile din cataloagele principalilor producători din domeniu sunt redată în traducere și sistematizate de autor în anexe .

Sunt consacrate mai multe clasificări ale aliajelor de brazare, iar dintre acestea, cele mai importante sunt :

- după compoziția chimică a aliajului de brazare, sistematizată prin SR EN ISO 17672:2010 respectiv a fluxului dezoxidant prin SR EN 1045:1999;
- după modul de realizare [VERAG,2004] :
 - a) de tip omogen: sârmele pline și benzile;
 - b) de tip compozit stratificat: aliajele pentru brazare compuse din diferite straturi metalice;
 - c) de tip compozit cu miez și înveliș funcțional în procesul de brazare: vergelele învelite pentru brazare de uz general și sârme tubulare cu utilizare restrânsă;
 - d) de tipul amestecurilor mecanice omogenizate: paste pentru brazare, pulberi care se topesc în întregime în timpul brazării și aliajele metalo-ceramice, compuse din amestecuri de particule metalice care se topesc în întregime și particule ceramice care nu se topesc la temperatura de

brazare dar contribuie la completarea intervalelor ne-capilare dintre piesele de lipit și aliajul pentru brazare fluid și solidificat.

- după modul de procesare la fabricație:
 - a) sârme și vergele nude trefilate sau extrudate;
 - b) table și benzi laminate;
 - c) vergele învelite, sârme tubulare fabricate prin extruziune sau formatare;
 - d) produse realizate prin măcinare sau pulverizare: granule, pulberi, paste;
 - e) produse fabricate prin ștanțare, roluire: inele și preforme ștanțate sau respectiv combinații ale acestora.

De real interes este clasificarea generală a materialelor de brazare după domeniul de utilizare, care în momentul de față este insuficient sistematizată. Se constată un interes crescut pentru clasa aliajelor de argint, care acoperă un domeniu larg de tipuri de îmbinări și aplicații posibile.

Aliajele pentru brazare, utilizate în prezent în țara noastră conțin în general (15-72)%Ag; (40-15)%Cu; (30-15)%Zn; (1-5)%Sn și (10-25)%Cd. De notat că prin normele și reglementările europene actuale, cadmiu este interzis ca element de aliere în materialele de adaos pentru topire sau sudare, iar suma elementelor fragilizante din compoziția depunerilor este restrictivă la nivelul asigurării unor factori de risc prestabiliți.

Materialele pentru brazare sunt structurate, în prospectele firmelor producătoare, pe familii de aliere, în două grupe [Saru, 2015] [BrazT,2015] [Rebou, 2015] [Eurobraz,2015], în funcție de arealul de utilizare:

- a) Aliaje clasice de brazare de uz general, cu conținut de cadmiu
 - Aliaje de brazare din Ag cu Cd (Anexa 1.1)
 - Aliaje de brazare din Ag- aplicații speciale [Saban, 2006] [Trușculescu,2009]
 - Aliaje de brazare din Ag cu Ni (Anexa 1.2)
 - Aliaje din argint fără Cu (Anexa 1.3)
 - Aliaje din Ag fără Zn
 - Aliaje din argint cu Indium (Anexa 1.4)
 - Aliaje de brazare din argint și cupru – Trimetal (Anexa 1.5)
 - Aliaje Cupru – Fosfor (Anexa 1.6)
 - Aliaje de brazare cu bronz sau cupru (Anexa 1.7)
 - Aliaje de brazare din Nichel (Anexa 1.8)
 - Aliaje de brazare MIG/TIG (Anexa 1.9).
- b) Aliaje ecologice de brazare destinate utilizării în UE (Anexa 1.10)

Se cunosc la scară mondială firme specializate în producerea de aliaje pentru brazare, care realizează și oferă spre vânzare o gamă largă de materiale de uz general și speciale, dintre care autoarea a selecționat câteva mărci reprezentative [BrazT, 2015] [Saru, 2015] [Rebou, 2015] [Eurobraz, 2015] (Anexa 1.11... 1.14).

Procesul tehnologic de brazare produce fum și gaze ce pot avea efecte adverse asupra mediului, dacă sunt eliberate direct în atmosferă. Predominant se produce dioxid de carbon, care afectează stratul de ozon. Supraîncălzirea peste limita admisă a aliajului metalic poate cauza fum de cadmiu, care este foarte toxic.

Implementarea la nivel european a Regulamentului CE nr. 1907/2006 - privind înregistrarea, evaluarea, autorizarea și restricționarea substanțelor chimice – REACH –(Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals) [REACH, 2013], impune efectuarea de cercetări pentru încadrarea amestecurilor de substanțe, inclusiv a produselor de brazare, în categorii admisibile la utilizare. Se recomandă dezvoltarea unor noi cercetări pentru elaborarea de materiale specializate, performante [BinchiciuE, 2014b].

Incepând din Decembrie 2011 folosirea, stocarea și comercializarea materialelor de brazare cu mai mult de 0.01% cadmiu în procente masice a fost interzisă, fapt ce duce la neconformitatea unor materiale de brazare, de tipul aliajelor de argint ce conțin cadmiu, cu noile cerințe. Comisia

Europeană a publicat reglementări referitoare la restricția cadmiului: 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, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) as regards Annex XVII (Cadmium) [EU, 2012].

Materialele de brazare pe bază de argint cu conținut de cadmiu au punctul de topire mai scăzut decât cele fără cadmiu, iar brazarea se poate derula în intervale mai scurte de timp și la temperaturi mai mici, rezultând o mai mică probabilitate de supraîncălzire sau afectare termică a materialelor de bază. Acestea au un conținut mai scăzut de argint ce conduce la un preț mai mic. Înlăturarea cadmiului duce la mărirea concentrației argintului, pentru a avea temperaturi de topire și caracteristici de curgere asemănătoare cu cele aliajului omolog.

Datorită intervalului mai mare de topire a aliajelor de brazare din argint ecologice se produce creșterea timpului de brazare, ce va impune un consum mai mare de combustibil sau energie termică pentru încălzire, și implicit creșterea costurilor operaționale. Acest fapt se poate observa mai degrabă la încălzirea cu flacără de propan decât la încălzirea cu acetilenă.

Tendențele actuale pentru rezolvarea acestor probleme sunt:

- ✚ aliajele cu concentrație scăzută de argint și cadmiu, chiar dacă nu este tocmai economic deoarece materialul nu are o curgere așa de bună, iar procesul de topire se desfășoară pe un interval mai lung la temperaturi mai mari [Saban, 2006] [Saban, 2009];
- ✚ încălzirea persistentă sau o adiție de argint de până la 5% la aliajul de brazare, îmbunătățește caracteristicile de curgere și scade temperatura de lucru, chiar dacă crește costul materialului.

În concordanță cu cele menționate, în urma cercetărilor științifice și aplicative, sunt în prezent disponibile aliaje de brazare ecologice (fără Cadmiu) (Anexa 1.10).

Soluția inovativă, propusă spre cercetare, realizare și validare în cadrul tezei de doctorat, se referă la obținerea unei noi generații de vergele învelite, care îmbină în mod judicios cunoștințele actuale, prin diminuarea substanțială a conținutului de argint din sistemul principal de aliere (vergea) și adaosul minim de argint în sistemul dezoxidant, completat cu aliaje nano-structurate de tip precursori activanți, având ca finalitate lansarea noului concept de ”*înveliș integrat*”.

1.2 Fluxuri și precursori pentru brazare

Noțiunea de *înveliș integrat* înglobează o serie de procese care au loc, în timp scurt și domeniu îngust de temperaturi, cum ar fi: reacții chimice de dizolvare a oxizilor metalici formați prin încălzirea materialelor de îmbinat; protecția față de absorbția de gaze din mediul de lucru în metalele participante în procesul de brazare; realizarea unui strat de tampon, la interfața dintre materialul de bază și materialul de adaos în stare lichidă, pentru ancorarea chimică și mecanică, cu capacitate ridicată de difuzie și/sau de dezoxidare suplimentară, care asigură umectarea și umplerea completă a rosturilor capilare. În funcție de activitatea chimică, fluxurile se pot clasifica în fluxuri dezoxidante și fluxuri mixte care, pe lângă dezoxidare, asigură și alte proprietăți de interes tehnologic. După starea de agregare, fluxurile pot fi pulverulente, păstoase, lichide sau gazoase. De interes pentru tema cercetată sunt cele pulverulente, ce pot fi prelucrate sub formă de paste extrudabile, precum și cele păstoase.

Învelișul integrat al vergelelor pentru brazare [Brevet, 2012a] [Brevet, 2013] [CBI, 2016] este alcătuit dintr-un sistem dezoxidant, conform SR EN 1045:1999, un sistem secundar de aliere, compus din pulberi metalice obținute prin procesare de precursori activanți și din reziduuri ale sistemului de liere-plastifiere. Sistemul dezoxidant conține componente de tip: bor, fluoruri, cloruri simple sau complexe și SiO₂ în cazul în care sistemul de liere-plastifiere este pe bază de silicat de sodiu. Sub acțiunea agentului termic sistemul dezoxidant împreună cu sistemul secundar de aliere se topesc. Proprietățile termo-fizice ale zgurilor se modifică sub acțiunea temperaturii și la rândul lor influențează desfășurarea reacțiilor metalurgice. Zgurile topite sunt, din punct de vedere chimic, sisteme complexe de săruri-oxizi în care sunt prezente legături covalente și legături ionice. Acestea,

coroborate cu rețeta compozițională a învelișului, influențează temperatura de topire, vâscozitatea, tensiunea superficială și coeficientul de dilatare termică a zgurii. Valoarea temperaturii de topire, definită de intervalul început de înmuiere-trecere în stare lichidă, este de 550-1100 °C, funcție de tipul fluxului dezoxidant. Adăosurile de SiO₂ și BO măresc temperatura de topire.

Vâscozitatea topiturii este o caracteristică de importanță majoră în privința protecției la impurificarea depunerilor și a materialelor de bază cu elementele constitutive ale atmosferei gazoase. Stabilirea valorilor de variație a vâscozității, în raport cu temperatura, este un compromis între fenomenele de absorbție a gazelor din mediul înconjurător și cel de evacuare a gazelor din metalul topit. Tensiunea superficială a zgurii este determinată de compoziția oxidică a topiturii care influențează forma și aspectul meniscului picăturii metalice pe suportul solid al materialului de bază.

Coeficienții de dilatare volumică a zgurii trebuie să fie cu mult diferiți, în raport cu coeficienții de dilatare a materialelor de bază, pentru a asigura o desprindere ușoară a zgurii solidificate pe îmbinare. Rolul sistemului secundar de aliere constituit din materiale pentru activare chimică a proceselor metalurgice și/sau dezoxidare ce au loc la brazare, este de a îmbunătăți caracteristicile fizico-chimice ale îmbinărilor brazate și de a crește randamentul de depunere a vergelelor învelite pentru brazare.

Investigațiile efectuate asupra procedeelelor de obținere a sistemului secundar de aliere, sub forma de pulberi cu granule compacte, au evidențiat ca eficient procedeul secvențial din două etape:

1. elaborarea de șarje metalurgice sub strat de fondanți sau în mediu controlat, pe bază de încărcături prestabilite ale cuptoarelor de topire, și turnarea acestora sub forma de brichete friabile, cu coeficienți ridicați de concentrare a tensiunilor reziduale. Protecția topiturilor sub formă de fondanți este la limita acceptabilă sub aspectul consumului ridicat de substanțe active;
2. măcinarea și selectarea măciniișului prin tehnologii mecanice.

Rezultatele comparative privind soluțiile de obținere a bazei materiale în cadrul proceselor de fabricare a învelișurilor integrate sunt prezentate în tabelul 1.1.

Tabelul 1.1 Sinteza situației tehnice și tehnologice în domeniul fluxurilor.

Tipul fluxului	Fluxuri dezoxidante SR EN 1045:1999	Fluxuri frite [Binchiciu, 2010] [Brevet, 2012a] [Brevet, 2013]	Fluxuri metalice SR EN ISO 17672:2010 [VERAG,2004] [Brevet, 2012a]	Amestecuri mecanice de pulberi metalice
Dezavantaje	<ul style="list-style-type: none"> • Higroscopicitate ridicată; • Conținut de apă de cristalizare. 	<ul style="list-style-type: none"> • Activitate chimică redusă sub temperatura de fritare; • Presabilitate redusă. 	<ul style="list-style-type: none"> • Potențial ridicat de segregare pe sorturi granulometrice. 	<ul style="list-style-type: none"> • Potențial ridicat de segregare pe sorturi granulometrice.
Probleme de rezolvat	<ul style="list-style-type: none"> • Optimizarea diagramei de uscare-calcinare; • Optimizarea coeficientului de învelire. 	<ul style="list-style-type: none"> • Optimizarea rețetei granulometrice; • Optimizarea geometriei granulelor. 	<ul style="list-style-type: none"> • Optimizarea sorturilor pe criterii de minimizare a potențialului de segregare. 	<ul style="list-style-type: none"> • Optimizarea rețetelor compoziționale; • Optimizarea rețetelor granulometrice.
Direcții de cercetare	<ul style="list-style-type: none"> • Experimentări privind influența structurii amestecului compozit asupra proprietăților tehnologice. 	<ul style="list-style-type: none"> • Experimentări privind influența rețetei asupra parametrilor de oxidare. 	<ul style="list-style-type: none"> • Elaborarea și realizarea de tehnologii de măcinare. 	<ul style="list-style-type: none"> • Elaborarea și realizarea de tehnologii de măcinare și aliere mecanică.

1.3. Procedee de obținere a vergelelor învelite

Analiza posibilităților de obținere a materialelor de brazare, cu proprietăți activante chimic și/sau metalurgic a proceselor de brazare, a evidențiat trei direcții de cercetare:

1. realizarea noilor produse sub formă de vergele învelite prin extrudare;
2. obținerea cuplului aliaj de brazare- flux dezoxidant dotat cu precursori activanți sub formă de sârmă tubulară;
3. fabricarea sub formă de pastă omogenă a compozitului de tip pulbere, obținut din compunerea aliajul de brazare, a fluxului dezoxidant și a precursorilor activanți.

Soluția 2 prezintă dezavantajul topirii simultane a celor trei componente, fapt ce elimină posibilitatea de realizare, în primă fază a brazării, a stratului tampon cu proprietăți prestabilite.

Soluția 3 necesită operații suplimentare, dozare cu precizie a pastelor pe suprafața de braț și încălzirea continuă a materialelor de bază în zona de îmbinat, fără posibilități de întrerupere controlată a procesului, fapt ce provoacă amestecul stratului tampon cu stratul de umplere.

Procedeul de obținere a vergelelor învelite prin extruziune [MATFREZ, 2012] prezintă trei variante de aplicare industrială diferențiate prin unghiul și orientarea vectorilor forță de extrudare, raportată la viteza de deplasare a vergelelor de învelit.

Liniile de fabricație în unghiuri de 90°C sau 45°C sunt recomandate pentru depunerea învelișurilor pe vergele groase (2,5...5mm), care au o solicitare restrânsă pe piața de profil a vergelelor pentru brazare. Din considerente de productivitate, extrudarea învelișurilor pe vergele zvelte se face prin varianta vectorilor coliniari, caracterizată prin pierderi relativ reduse ale stabilității la flambaj a vergelelor, sub acțiunea forțelor de împingere combinate cu forțele de frecare la depunerea învelișului, în pistonul extruderului.

Liniile de fabricație a vergelelor învelite pentru brazare (Figura 1.4) sunt utilaje complexe, compuse din:

- aparate și SDV-uri de verificare și dozare a componentelor din rețeta de produs(1);
- instalații de amestecare a pulberilor și a masei 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);

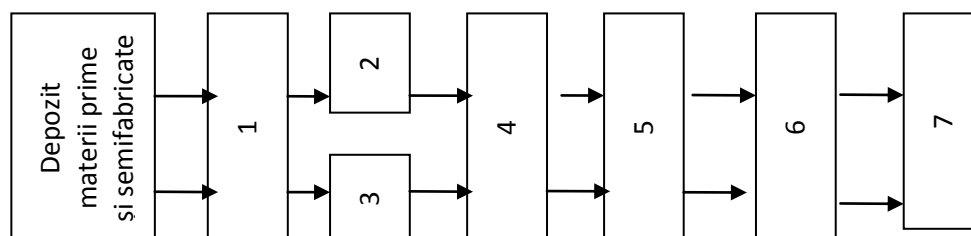


Figura 1.4. Schema bloc a liniei de fabricație [VERAG,2004].

Stadiul actual de dezvoltare a utilajelor de fabricație a vergelelor învelite, cu învelișuri ce conțin pulberi metalice de aceeași tip cu materialul vergelei, în cazul obținerii vergelelor cu înveliș integrat, prezintă deficiențe legate de:

- ✓ omogenizarea și realizarea masei de învelire prin amestecarea sistemelor secundar de aliere cu cel de dezoxidare și cu cel de liere-plastifiere. Acestea prezintă caracteristici de densitate

- aparentă și de participare în procente masice în rețeta de produs mult diferite, fapt ce creează premisele segregării pe sorturi granulometrice și/sau densități specifice;
- ✓ antrenarea vergelelor nude-moi în sistemul de ghidare a acestora. Deficiențele sunt date de deformarea punctuală a vergelelor la nivelul diametrului și/sau de flambaj al barelor zvelte, producând blocarea vergelelor în duzele calibrate și oprirea procesului de extrudare;
 - ✓ caracterizare a neomogenității vergelelor învelite cu învelișuri integrate pe lungimea acestora. Acest defect poate fi cauzat de neomogenitatea masei de învelire și/sau respectiv de variații mari a presiunii de extrudare;
 - ✓ dotarea incintei de uscare-calcinare a vergelelor cu utilaje ce nu asigură o bună uniformitate a parametrilor de proces în întreg spațiul de lucru;
 - ✓ metodele și precizia de determinare a compoziției chimice elementale a resturilor de elemente reziduale interzise prin legislația în vigoare și condițiile privind limitarea elementelor de fragilizare.

Din punctul de vedere al caracterizării și calificării procedeelor de brazare, laboratoarele pentru analiză și testare trebuie să corespundă cerințelor din SR EN 13134:2002 [Pascu, 2002] de aceea pentru desfășurarea programului de testare-caracterizare s-a apelat la laboratoare acreditate sau care au implementate proceduri de reglementare în conformitate cu standardele de metodă.

Soluțiile utilizate pentru eliminarea deficiențelor semnalate sunt de natură tehnologică. Rețeta granulometrică coroborată cu sistemul de liere-plastifiere influențează presabilitatea masei de învelire și parametrii procesului de extrudare. Plasticitatea masei de învelire este dependentă de natura și participarea masică a componentelor ce formează sistemul liere-plastifiere [BRONZIV, 2005] [ELNAV, 2006].

Presiunea de extrudare se poate diminua prin înlocuirea, în procesul de curgere, a forțelor de frecare la alunecare cu cele de frecare la rostogolire prin modificarea formelor alungite ale granulelor obținute prin măcinare cu șoc, cu cele rotunjite, rezultate prin măcinare omogenă.

Reducerea conținutului de elemente reziduale în depuneri și a pierderilor prin oxidare a Ag, Cu, Zn, Sn, etc. se poate realiza prin reacții chimice și/sau metalurgice în baia topită, sub acțiunea fluxului integrat dacă acesta conține substanțe reducătoare și/sau elemente protectoare [VERAG, 2004]. Această adiție se realizează în procesul de elaborare și experimentare a rețetei de produs.

Coeficientul de învelire coroborat cu vâscozitatea masei de învelire și viteza de variație a acesteia sub acțiunea modificărilor de presiune [Pode, 2001] și temperatură influențează forma învelișului, care poate să devină ovală sau tasată în zona de așezare pe ramele de uscare.

Durata de uscare este dependentă de tipul sistemului de liere-plastifiere și de granulația particulelor constitutive ale masei de învelire. În cazul utilizării unor sisteme de tip hidric cu adaosuri de silicat de sodiu, viteza de uscare poate fi diminuată datorită apariției la suprafața învelișului a unor pelicule de silice, cu caracteristici reduse de difuzibilitate a apei.

Proprietățile fizice și/sau morfologice ale depunerilor realizate prin brazare pot fi modificate prin adaosuri de elemente de aliere [Trușculescu, 2009] [Saban, 2009].

Consumul aliajelor de brazare pe bază de argint se poate reduce prin adosuri în masa de învelire de substanțe ceramice și/sau minerale cu greutate specifică și temperaturi de topire superioare celor utilizate curent în tehnica brazării. Acestea nu se topesc și rămân în interstițiul rostului.

Fluxul tehnologic de fabricație a vergelelor prin extruziune [Binchiciu, 2011a] armonizat la condițiile de obținere, potențială, a noii generații de vergele învelite este redat în figura 1.5, structurată pe componentele constitutive ale vergelelor învelite cu înveliș integrat.

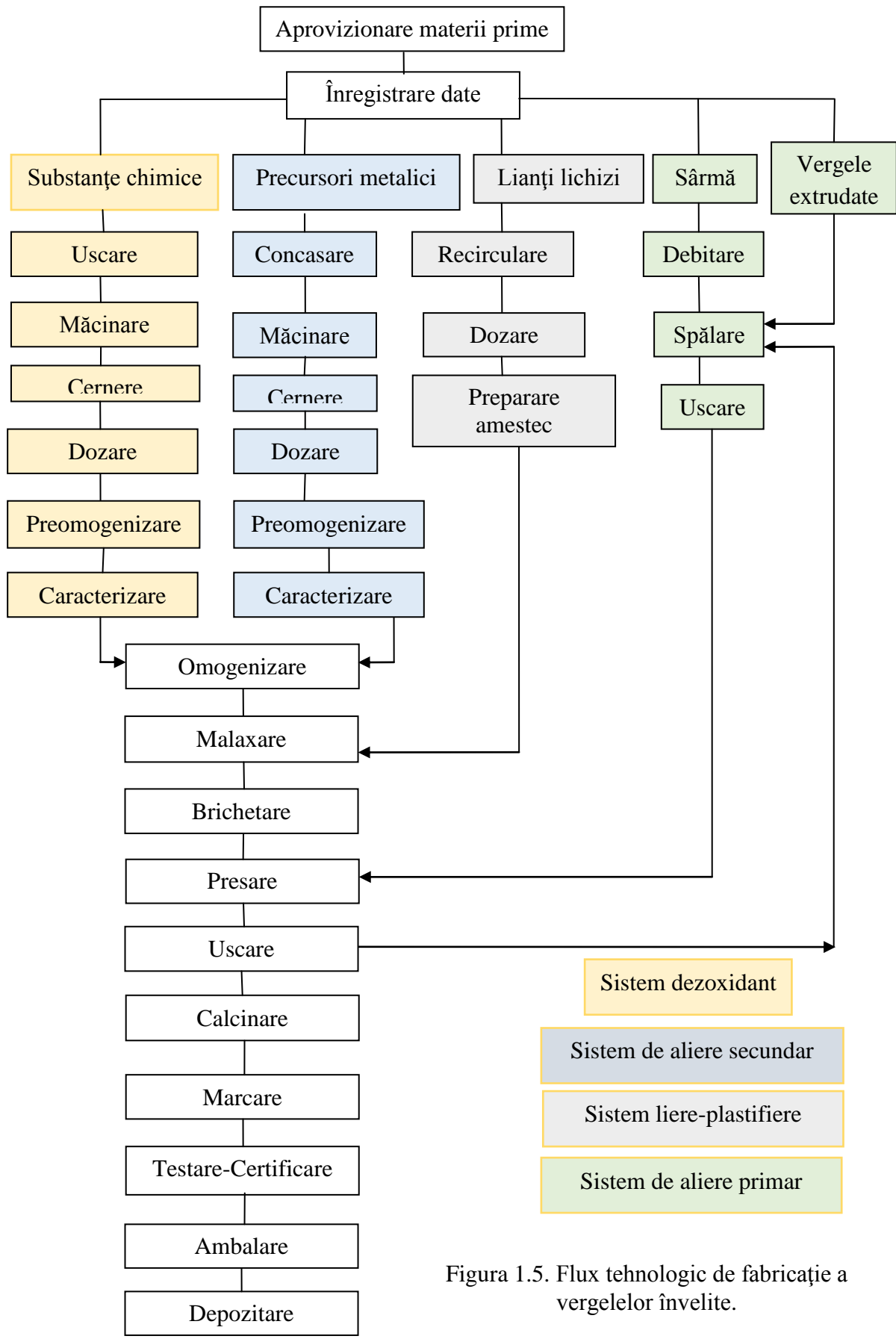


Figura 1.5. Flux tehnologic de fabricație a verzelelor învelite.

1.4 Corelarea activității de cercetare cu situația internațională

Corelat cu stadiul actual privind materialele și tehnologiile de brazare, [OSIM,2014] [Matweb, 2015] [Substech, 2015] [Science, 2015] [IIW, 2015], autoarea a prezentat în cadrul unor conferințe naționale și internaționale lucrări științifice asociate activității proprii de cercetare, evidențiind următoarele realizări tehnice cu aplicare practică [VERAG, 2004] [BRONZIV, 2005] [ELNAV, 2006] [MATFREZ, 2012]:

- ❖ cercetări asupra rezistenței la brazarea în puncte a oțelurilor austenitice folosind aliaje de brazare amorfe, care s-au concretizat prin obținerea unui nou aliaj de brazare Ni-Cr-Fe-Si-B-Co, procesat sub forma de benzi cu dimensiuni de 0,9mmx20μm, utilizând procedeul de solidificarea ultra rapidă a topiturii [NOVABRAZ, 2006];
- ❖ dezvoltarea unei noi generații de vergele tubulare pentru brazarea conductelor (țevi) din oțel zincat din componența magistralelor de apă caldă, asigurând un randament ridicat de lucru [Binchiciu, 2010];
- ❖ cercetările pentru realizarea vergelelor învelite pentru brazare prin extruziune din aliaje de argint, cu randament de depunere ridicat, prin introducerea în învelișul dezoxidant al vergelelor a unor pulberi de același tip cu vergeaua și de creare a premizelor de extrudare a învelișului compozit pe vergelele nude, prin tehnologiile clasice de fabricație a electrozilor [Brevet, 2012a] [Brevet, 2013] [CBI, 2016];
- ❖ elaborarea unei noi metoda de proiectare, asistată de program computerizat, pentru stabilirea valorilor parametrilor tehnologici de extrudare a învelișului compozit pe vergea, pe baza cunoștințelor privind curgerea laminară a mediilor vâscoase discontinue [Binchiciu, 2011b].

Cercetarea bibliografică a fost extinsă și asupra identificării elementelor de noutate din brevete de invenții, publicate la nivel mondial sau rezultate din cercetări proprii, referitoare la materialele și tehnologiile de brazare. Printre acestea se menționează RO 00125284 [Brevet, 2012b], RO 00125835 [Brevet, 2012a], RO 00125836 [Brevet, 2013], obținute de colective de cercetare din care a făcut parte și autoarea prezentei teze de doctorat.

Studiile efectuate au evidențiat următoarele:

- materialele de brazare de uz general sunt constituite de obicei din elemente chimice precum: cupru, argint, zinc, staniu și cadmiu;
- materialele de uz special sunt alcătuite din aliaje complexe;
- cadmiul este interzis la utilizare în Uniunea Europeană;
- concentrația în elementele reziduale este limitată în materialele de brazare la nivelul de urme;
- caracteristicile materialelor de brazare se determină prin încercări specifice, adecvate scopului urmărit;
- domeniul materialelor de brazare este în momentul de față de real interes, fapt evidențiat de multitudinea informațiilor din literatura de specialitate și inovare;
- sinteza prospectelor prezentate de principalii producători a permis autoarei realizarea unui ghid de utilizare a materialelor de brazare.
- materialele pentru brazare în condiții normale de productivitate din fabricația curentă, acoperă cerințele industriale;
- nu sunt prezente pe piața mondială produse de tipul vergelelor învelite cu randament ridicat.

Ca și fundament teoretico-științific al cercetării desfășurate s-au utilizat referințe din literatura de specialitate națională și internațională din domeniu, inclusiv documente normative recunoscute. Întregul complex al fabricației de material de adaos, în speță și cel pentru brazare, formează o entitate vie, care există și este funcțională în virtutea unor țeluri ce devin scopuri și în final obiective de atins, pentru care mijloacele ce trebuie folosite încep cu capacitatea umană de a proiecta interacțiunea obiective-mijloace, de a o articula într-un sistem integrat, de genul intrării, procesării și

ieșiri. Evoluția continuă concordă cu conceptele practice de inginerie industrială, de a face sistemul de fabricație cât mai viabil și flexibil cu putință.

Tendențele actuale în domeniul realizării materialelor pentru brazare sunt orientate spre aliajele activante chimic. Acestea sunt elemente constitutive ale învelișurilor dezoxidante a noii generații de vergele pentru brazare cu randament ridicat, care sunt introduse în masa de învelire sub formă de pulberi nano-structurate, obținute dintr-un singur aliaj sau din combinații de pulberi omogenizate și aliate mecanic.

Coroborat cu aceste tendințe, prin programul de cercetare doctorală au fost efectuate experimentări proprii pentru caracterizarea aliajelor brichetate. S-a evidențiat, în majoritatea cazurilor, caracteristici și tendințe reduse de generare și propagare a fisurației a precursorilor prin factorul fragilizant al structurii metalografice, fapt ce impune analiza fractografică a pieselor degradate sub sarcină. Rezultatele examinărilor în direcția menționată întrevădeau crearea premizelor de îmbunătățire a friabilității aliajelor prin eventuale tratamente termo-mecanice sau inducerea de defecte favorizante măcinării.

Suportul metodologic și teoretico-științific al cercetării este realizat prin integrarea conceptelor esențiale din inginerie, management, informatică. Complexitatea cercetării este demonstrată prin demersul adoptat și prin modul multidisciplinar de rezolvare a temei și interpretarea rezultatelor estimate (utilizând mijloace moderne ale tehnologiei informației și comunicării, managementului industrial).

Structura și conținutul tezei au o succesiune logică, derulate în funcție de necesitățile derivate din demersul de cercetare. Capitolele elaborate derivă din logica dezvoltării soluției pentru evaluarea cerințelor pieții și răspunsul operativ la acestea. Traseul activității de cercetare a fost elaborat pentru a constitui interacțiunea și integrarea diferitelor concepte, elemente și fundamente științifice folosite în cadrul prezentului program de cercetare doctorală.

Luarea unei decizii în baza unor estimări, prezumții, previziuni sau prognoze asupra evenimentelor viitoare implică un mare risc. Acest risc este deseori dificil de definit și, în majoritatea cazurilor, imposibil de măsurat cu precizie.

În acest context, prezentul program de cercetare doctorală are scopul de face o analiză a evoluției și dinamicii fabricației de material pentru brazare, prin prisma punctelor tari și a celor slabe, cu propuneri de soluții aplicabile specificului unităților industriale.

Actualitatea temei și a programului de cercetare doctorală este susținută de stadiul actual al cerințelor de realizare a îmbinărilor prin brazare, implicit în sectorului fabricației de material de adaos pentru brazare, în care dezvoltarea sustenabilă și evaluarea riscului au constituit preocupări ale unităților economice, inclusiv ale practicanților din sistem, coroborate cu noi activități profesionale, în speță cu noile meserii, care aduc inevitabil atingere asupra sănătății angajaților.

1.5. Obiectivele programului de cercetare doctorală

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 facile 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 procedeele de obținere a vergelelor experimentale pentru brazare;
- ✓ optimizarea procedeeului 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 procedeeului său 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 suporti din oțel, care permit depunerea simultană prin topire.

Concluzii

În cadrul etapei de studiu documentar și cercetare preliminară s-au efectuat următoarele activități:

- stabilirea obiectivelor de realizat în cadrul cercetării doctorale, a metodologiei și principiilor de experimentare și testare pentru validarea rezultatelor la nivel conceptual, experimental și de fabricație;
- analiza aprofundată a stadiului actual de dezvoltare tehnologică, la nivel național și internațional, cu privire la materialele moderne și tehnologiile de brazare, finalizată cu identificarea ideilor inovative de construcție a tematicii de cercetare doctorală;
- analiza critică și obiectivă a particularităților procesului tehnologic de obținere a materialelor de adaos pentru brazare, identificarea punctelor slabe și propunerea de soluții pentru optimizarea parametrilor operaționali pe fluxul tehnologic;
- propunerea unor soluții originale, brevetabile, pentru realizarea de noi tipuri de învelișuri pentru vergelele de brazare, având ca finalitate lansarea noului concept de „*înveliș integrat*”, cu conținut optimizat de precursori avansați, având rolul de catalizatori și intensificatori ai proceselor fizico-chimice la brazare;
- clasificarea sintetică a domeniilor de utilizare rațională a aliajelor clasice pentru brazare, pe principii tehnice, economice și ecologice.

2. CERCETĂRI EXPLORATORII ÎN DOMENIUL REALIZĂRII VERGELELOR ÎNVELITE PENTRU BRAZARE

Studiile efectuate privind diferite soluții de fabricare a materialelor pentru brazare sau rezultatele obținute la îmbinarea unor materiale metalice [VERAG, 2004] [Brevet, 2012a] [Brevet, 2013] [CBI, 2016] au urmărit optimizarea condițiilor de realizare tehnică a unor noi generații de vergele învelite cu randament ridicat, care să permită depunerea prin topire a două straturi de aliaj metalic cu compoziție chimică diferită, în cadrul aceleiași operații de brazare. Acestea au avut la bază o amplă documentare în domenii diverse cum ar fi: obținerea și caracterizarea amestecurilor de materiale fluide, studiul curgerii forțate a fluidelor vâscoase, analiza proceselor de uscare-calcinare, efectele siliciului coroborate cu efectele dezoxidanților asupra comportării la topire a diferitelor tipuri de aliaje metalice frecvent utilizate la brazare (ex. aliaje Cu-P și diverse variante ale acestora cu conținut diferit de zinc, staniu, nichel, mangan etc).

Realizarea prin extrudare a vergelelor învelite pentru brazare, în conformitate cu condițiile prevăzute în normativele și prescripțiile de calitate în vigoare, depinde de gradul „I” de amestecare a masei de învelire, care este alcătuită din trei faze cu densități ρ_i și concentrații C_i diferite [Constantinescu, 1987], în funcție de rețeta de produs a acesteia, de valorile concrete ale parametrilor tehnologici de omogenizare, de natura și caracteristicile sistemelor de plastifiere-aliere, de valorile parametrilor de extrudare, de conducerea procesului de uscare și calcinare [ELNAV, 2006] [NANOCERAD, 2007] [Brevet, 2012c].

Masa de învelire a vergelelor din noua generație a reprezentat un element de noutate în acest domeniu de nișă, fiind proiectată pe principiul depunerii în rost a două straturi cu proprietăți și funcții adecvate cerințelor de realizare a unor îmbinări cu calitate tehnologică și costuri rezonabile, fiind constituită din următoarele sisteme: dezoxidant, de aliere și de liere-plastifiere.

2.1 Aspecte privind obținerea masei de învelire

Rețetele de produs elaborate descriu componența pulberilor minerale sau mineralo-metalice utilizate, pe sorturi granulometrice, împreună cu sistemele de liere-plastifiere, care prin omogenizare alcătuiesc masa umedă de învelire [CBI, 2016].

Amestecurile pulverulente, definite prin rețeta de produs a vergelelor învelite, sunt alcătuite din pulberi metalice (componente ale sistemelor de aliere) și din substanțe chimice de tip fluoro-boric (ale sistemelor de dezoxidare). Acestea sunt definite prin caracteristicile fizico-chimice ale materialelor și prin formele și dimensiunile particulelor. Densitatea ρ_i a materialelor pulverulente este variabilă, în funcție de structura granulometrică a pulberii și de nivelul de tasare [Cojocaru, 2009], aspecte ce pot influența, în cazul dozării volumice, concentrația C_i a pulberilor în masa de învelire. Eliminarea neajunsului menționat se face prin dozarea masică a componentelor și corelarea incintei instalației de omogenizare cu volumul real al amestecului de pulberi.

Procesul de realizare a amestecului mecanic omogen, între materialele pulverulente și sistemele de liere-plastifiere din alcătuirea masei de învelire este de tip continuu staționar [Pode, 2001] [Brădeanu, 1973]. Excepție sunt pornirile și opririle instalațiilor de omogenizare, care sunt însoțite de șocuri și manifestări inerțiale, cu efecte asupra utilajelor de producție.

Amestecarea mediilor ne-newtoniene este însoțită de transfer de masă care modifică câmpul de concentrații în amestec, de fenomene de difuzie a elementelor din particulele aflate în contact și de încălzirea prin frecare între granule, care îmbunătățesc performanțele de proces. Difuzia turbulentă, greu de controlat [Constantinescu, 2008] este de preferat difuziei moleculare din

considerente de reducere a timpilor de omogenizare și a tendinței spre segregare masică și/sau granulară a pulberilor din amestec.

Soluțiile de amestecare a materialelor pulverulente de uz general, în producția materialelor de brazare, sunt cele de pre-omogenizare în stare uscată în omogenizatoare și/sau mori cu bile, și/sau de omogenizare umedă în malaxoare cu melci și/sau pluguri cu șicane [MATFREZ, 2012]. În cazul amestecurilor de pulberi metalice, cu participări masice în amestec și/sau densități în ecarturi mari, este de preferat ca pre-omogenizarea să fie însoțită de alierea mecanică. Procesul se realizează prin impact [Cojocaru, 2014], preferabil în mori planetare cu bile [Broseghini, 2016]. Forța maximă de impact [Cojocaru, 2014] se determină cu relația:

$$F_{\max} = \frac{\sqrt{2}}{3} \left(\frac{5\sqrt{2}}{3} \pi \right)^{\frac{3}{5}} \left(\frac{E}{1-\nu^2} \right)^{\frac{2}{5}} - \rho^{\frac{3}{5}} R^2 v_0 \frac{6}{5} \quad (2.1)$$

unde:

E= modulul lui Young

V= coeficientul lui Poisson

V₀= viteza inițială a bilelor

P= densitatea

R= raza bilei

Alierea mecanică are loc prin difuzia elementelor constitutive ale particulelor, care sub acțiunea forțelor de impact, în faza inițială, prezintă tendințe spre sudare și aglomerare. Procesul este însoțit de încălzirea încărcăturii, fapt favorizant al alierii mecanice.

Creșterea energiei de impact produce ecruisarea granulelor aglomerate și aliate prin difuzie iar efectul de fragilizare indus de ecruisarea soluțiilor solide rezultate prin aliere conduce la reducerea dimensiunilor particulelor, având ca rezultat mărunțirea acestora. Acest fapt este favorabil scopului urmărit, de evitare a segregării.

Reacțiile chimice necontrolate între componentele amestecului trebuie evitate, deoarece pot provoca ”dospirea” masei de învelire și pierderea capacității de extrudare a acesteia. Procesul de obținere a masei de învelire a vergelelor pentru brazare este o particularizare a principiului de conservare a materiei.

Ecuția bilanțului masic [Pode, 2001] evidențiază faptul că acumulările de material sunt nule, deci debitul masic Q_m definit de suma cantităților de substanțe M care intră la omogenizare în unitatea de timp τ este egală cu masa de învelire M_i, rezultată prin omogenizare.

În speța în studiu, ecuația bilanțului de material este de forma:

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

unde:

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.

În cazul acceptării situației reale ce apare în procesul de brazare, de înregistrare a unor pierderi relativ egale de elemente chimice din categoria metalelor, ecuația de conservare a maselor, aplicată fiecărui element chimic (2.3), se poate utiliza pentru elaborarea rețetelor de produs:

$$\alpha g_p = e g_{Mi} + f g_{VN} \quad (2.3)$$

unde:

α – este coeficientul de pierdere globală la brazare al elementului chimic, în g;

g_p ; g_{Mi} ; g_{VN} – sunt concentrații în element, în g, astfel: g_p – în depunere, g_{Mi} – în masa de învelire, g_{VN} – în vergeaua nudă;

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

Valorile coeficienților de pierdere și/sau transfer al elementelor chimice, din constituția sistemului de aliere al vergelelor învelite, care iau în considerare vergeaua nudă și adaosurile metalice ale învelișului, sunt influențate de:

- ✓ caracteristicile fizico-chimice ale elementului;
- ✓ granulația și concentrația sorturilor de proveniență;
- ✓ gradul de amestecare a masei de învelire;
- ✓ presiunea de extrudare a masei de învelire pe vergea;
- ✓ temperatura și durata de calcinare a vergelelor învelite;
- ✓ natura și caracteristicile agentului de încălzire la brazare.

Complexitatea procesului de transfer a elementelor de aliere justifică determinarea experimentală a coeficienților de transfer.

Cercetările proprii efectuate [MATFREZ, 2012] în scopul realizării unor procedee și vergele învelite, pentru brazarea cu randament ridicat a ranforsanților din carbură de wolfram în suportii din oțel slab aliat, au avut ca rezultat obținerea coeficienților de transfer „ α ”, ca valori medii pe 25 de loturi (tabelul 2.1).

Tabelul 2.1. Valori ale coeficienților de transfer.

Elementul chimic	Ag	Cu	Zn	Sn	P	Si
α	1,001	1,05	1,12	1,06	0,02	1,03

Productivitatea procesului de obținere a masei de învelire este direct proporțională cu timpul de amestecare „ t ”. Acesta depinde de caracteristicile tehnice ale amestecătorului și de proprietățile fizico-chimice ale materialelor de amestecat. În cazul amestecării unor componente cu densități diferite, diferența acestora este factor de influență a duratei de amestecare. Parametrii de proces pentru omogenizarea masei de învelire în stare uscată, respectiv în stare umedă, se stabilesc experimental, prin optimizare pe criteriul gradului de amestecare „ I ”, definit prin una din relațiile (2.3; 2.4), care teoretic trebuie să tindă către valoarea 1 [Pode, 2001].

$$I = \frac{\frac{c_1}{c_{om}} + \frac{c_2}{c_{om}} + \dots + \frac{c_n}{c_{om}}}{n} \quad (2.4)$$

sau

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

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.

Erori în stabilirea parametrilor tehnologici ai procesului de omogenizare și/sau depășirea timpului optim de amestecare pot provoca segregarea materialelor în amestec, fapte ce impune

verificarea gradului de amestecare în timpul de obținere a masei de învelire. În cazul amestecurilor de fluide vâscoase se utilizează una sau combinații între metodele: calorimetrică, a gradientilor de temperatură, conductometrică, a diferenței de densitate, respectiv nefelometrică [Pode, 2001].

Aprecierea, în stadiul actual de cunoaștere, a gradului de omogenizare a amestecurilor mecanice din materiale pulverulente se face în mod curent [Pode, 2001] [VERAG,2004] prin analiza microscopică a eșantioanelor de test. Metoda este dificil de aplicat, din considerente de dotare cu echipamente specializate și manoperă înalt calificată. Astfel, s-a impus, pentru cazul de față, realizarea unei noi metode de caracterizare a amestecului și de verificare a omogenității învelișului, pe lungimea vergelei învelite, cu aplicabilitate imediată la producătorii de materiale pentru brazare.

Caracterizarea rapidă a gradului de amestecare a masei de învelire se realizează etapizat, la intervale de timp prestabilite prin:

- ✓ extragerea unor probe de amestec din 5...24 de poziții distincte din incinta omogenizatorului utilizat;
- ✓ elaborarea și realizarea epruvetelor de analizat prin dozarea volumetrică, metoda Hall [Cojocaru, 2009] a amestecului de analizat (Figura 2.1);
- ✓ topirea în cuptoare cu mediu protejat a amestecului de pulberi;
- ✓ prelucrarea suprafeței de analizat prin procedee specifice analizelor spectrale;
- ✓ analiza spectrală a compoziției chimice a epruvetelor și compararea rezultatelor obținute.

Verificarea omogenității vergelelor învelite se face pe 5...25 vergele învelite, extrase aleatoriu din lotul de fabricație în faza de extrudare umedă. Etapele metodei constau în:

- ❖ calcinarea rapidă a vergelelor obținute;
- ❖ așezarea vergelelor pe un suport metalic cu dimensiunii de 500x200x3mm prelucrat la luciu metalic (Figura 2.2);
- ❖ topirea în cuptor cu mediu controlat a vergelelor învelite;
- ❖ eșantionarea, debitarea și prelucrarea de epruvete;
- ❖ analiza spectrală și compararea rezultatelor.



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

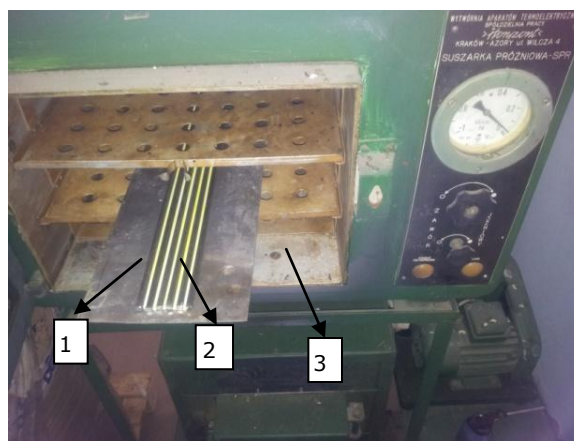


Figura 2.2. Vergele învelite de analizat.
1-vergea învelită; 2-element separator din material ceramic grafitat; 3-cuptor cu incintă vidată.

Validarea produselor, pe baza procedurilor de fabricație și testare, depinde de nivelul indicelui cost-calitate prescris prin proiectare.

2.2 Cercetări privind extrudarea masei de învelire pe vergea

Fabricarea vergelelor învelite prin extruziune este un proces de curgere laminară [Constantinescu, 1987] [Pode, 2001] a masei vâscoase și necomprimibilă de învelire, între doi cilindri coaxiali, unul antrenat în mișcare continuă și unul staționar, utilizând o sursă de energie mecanică, în cazul de față de presa de extrudat.

În spațiul inelar dintre cei doi cilindri coaxiali de lungime „l” cu razele „r₁, r₂” se află un lichid cu vâscozitatea „μ”. Cilindrul interior se deplasează de-a lungul axei sale cu viteza constantă v₀. Viteza se calculează în funcție de rază, forța tangențială F_t pe o porțiune a cilindrului interior de lungime l=0,5 m, lungimea vergelelor nude și debitul de volum în secțiune transversală (Figura 2.3) [Brădeanu, 1973], conform relației:

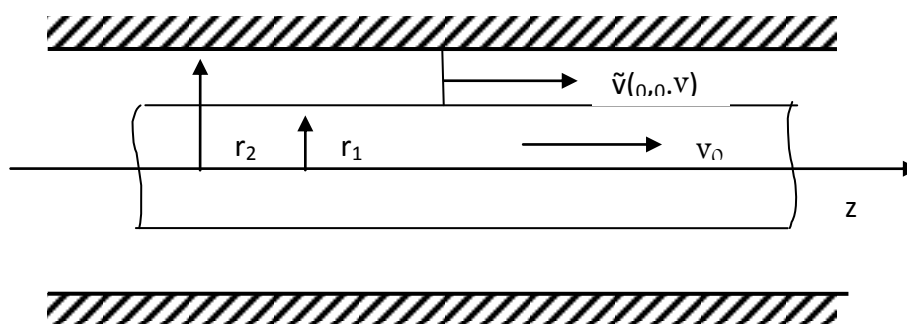


Figura 2.3. Schema de curgere a fluidelor vâscoase între doi cilindri.

$$v = v_0 \frac{\ln(r_2 / r)}{\ln(r_2 / r_1)} \quad (2.6)$$

Extrudarea învelișului pe vergele este însoțită de variații în timp a vâscozității amestecului cauzată de:

- ✓ creșterea presiunii în masa de extrudat;
- ✓ încălzirea amestecului datorită frecării intergranulare și cu pereții extruderului;
- ✓ inițierea și dezvoltarea procesului de liere-întărire a învelișului.

Curgerea forțată a masei de învelire este guvernată de ecuațiile generale ale mișcării fluidelor vâscoase, care în cazul de față sunt greu de rezolvat. Acestea furnizează informații despre factorii ce influențează desfășurarea proceselor de extrudare. Dacă se admite o întârziere în răspunsul vâscozității față de factorii enunțați, variația vâscozității μ se poate aprecia cu relația [Constantinescu, 1987]:

$$\mu = \mu_0 e^{\alpha(p-p_0)} = k e^{\alpha p} \quad (2.7)$$

unde: α- se deduce din datele experimentale,

e- energia internă dependentă într-o primă aproximație de temperatură,

k- constantă determinată experimental,

p- presiune în amestec,

p₀- presiunea inițială.

Procesul de curgere a particulelor din constituția amestecului omogenizat se realizează prin compunerea deplasărilor prin rostogolire a particulelor în mișcare cu clivajul granulelor fracturate

sub acțiunea forței motoare. Deplasarea prin rostogolire este dependentă de sorturile granulometrice ale pulberilor constitutive ale masei de învelire. În cazul sorturilor mari, deplasările sunt facile. Acest fapt se explică prin frecarea relativ redusă între particule, determinată de suprafețele reduse în contact. Stabilirea ecartului de încadrare a sorturilor granulometrice, în categoria celor extrudabile pe un utilaj dat, se face în funcție de potențialul forței de frecare, de coeficientul de învelire a vergelelor învelite și de capacitatea de clivaj a particulelor în mișcare.

Pentru forța de frecare se utilizează relația [Brădeanu, 1973]:

$$\vec{F}_t = \vec{k} \iint_{\sigma} \tau d\sigma = \vec{k} \left(\iint_{\sigma} d\sigma \right) \mu \left(\frac{dv}{dr} \right)_{r=r_1} = \frac{2\pi v_0}{\ln(r_2/r_1)} \vec{k} \quad (2.8)$$

unde: \vec{F}_t - forța tangențială,

\vec{k} - versorul axei,

τ - tensiunea de forfecare,

σ - tensiunea de rupere,

v - viteza,

r - raza cilindrului,

l - lungimea cilindrului.

Diferența între forța de frecare a masei de învelire cu cilindru fix (pereții extruderului) și forța de împingere a cilindrului mobil (vergeaua nudă) supun vergeaua nudă la flambaj.

Debitul Q are valoarea:

$$Q = 2\pi \int_{r_1}^{r_2} r v dr = \frac{2\pi v_0}{\ln \frac{r_2}{r_1}} \int_{r_1}^{r_2} r \ln \frac{r_2}{r} dr = \frac{\pi v_0 (r_2^2 - r_1^2)}{2 \ln \frac{r_2}{r_1}} - \pi r_1^2 v_0 \quad (2.9)$$

Debitul masei de învelire în corelație cu presiunea de extrudare și forțele de frecare determină productivitatea procesului de extrudare.

Soluțiile optime pentru producția materialelor de brazare și sudare se stabilesc experimental, în funcție de rețeta de produs.

Generic, o masă de învelire a vergelelor ce depun, la o singură încălzire, două straturi este constituită din :

➤ Sistemul dezoxidant, cu rol de pregătire și protejare prin procese fizico-chimice a activității de brazare, este format din substanțe nemetalice de tipul celor prevăzute în SR EN 1045:1999 [SR 1045, 1999]. Acestea, în general, sunt materiale de sinteză fabricate sub formă de pulberi higroscopice, sorturile max. 0,15mm.

➤ Sistemul de constituție a stratului de acroș și de aliere la limita stratului tampon-material depus a materialului de adaos. Din considerente economice, de participare în cantități mici în amestec și de asigurare a unei distribuții uniforme în masa de învelire, este utilă folosirea acestuia sub formă de sorturi nanometrice.

➤ Sistemul de plastifiere-liere, constituit: din lichide cu potențial ridicat de dizolvare a substanțelor din alcătuirea sistemului dezoxidant, materiale cu capacitate ridicată de absorbție rapidă a lichidului în surplus și cu proprietăți de clivaj ridicat.

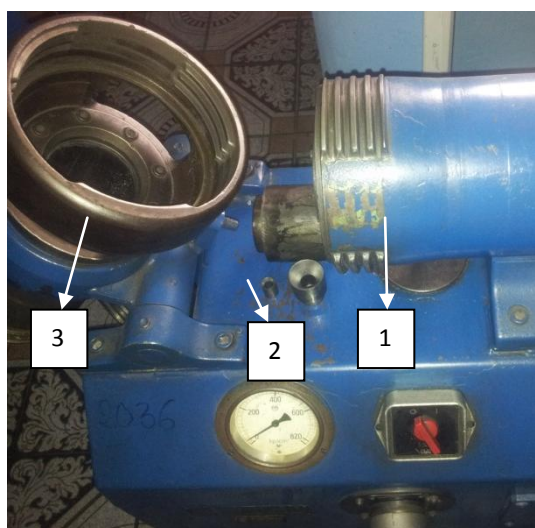
Analiza datelor prezentate evidențiază necesitatea realizării unor compromisuri tehnice și tehnologice între factorii participanți în procesul de fabricare prin extruziune a vergelelor învelite pentru brazare.

Rețetele de produs ale materialelor pentru brazare cu randament ridicat [VERAG,2004] [Brevet, 2012a] prescriu participări ale sistemelor mai sus menționate, în total masă de învelire, de cca. 70% sistem dezoxidant, 10% sistem de aliere și 20% sistem liere-plastifiere, procente ce pot varia semnificativ în funcție de condițiile concrete de extrudare.

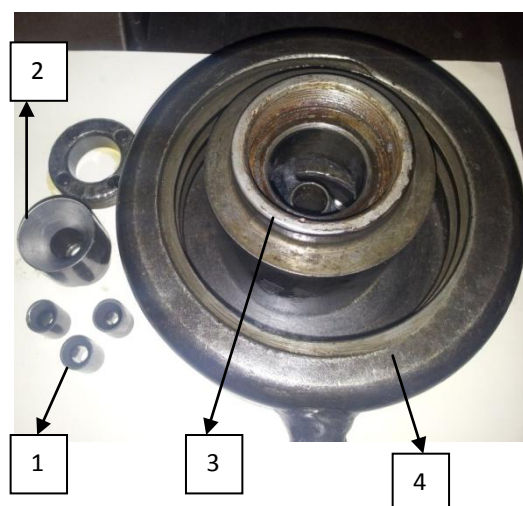
Soluțiile din literatura de specialitate [Binchiciu, 2011a] [Binchiciu, 2011b] de evaluare a comportării la extrudare, pe un plastometru specializat, este aplicabilă condițiilor ideale și este de durată, fapt ce a determinat modificarea preseii EP10 Oerlikon și adaptarea acesteia la cerințele de funcționare ca plastometru. În acest scop s-a eliminat din componența extruderului EP10, alimentatorul de vergele și sistemul de ghidare a vergelelor.

Adaptarea utilajului EP10 la cerințele de efectuare a cercetării experimentale a comportării la curgerea forțată a masei de învelire permite obținerea de rezultate cu grad ridicat de certitudine. Parametrii de influență ai procesului sunt:

- presiunea de extrudare și diametrul duzelor calibrate (Figura 2.4, b1), reglabile astfel:
 - presiunea de extrudare, reglabilă cu ajutorul droserului din dotarea sistemului hidraulic, poate varia în intervalul $(0,2—45) \pm 0,01 \text{MPa}$;
 - diametrul standard ale duzelor disponibile, cuprinse între 2—12mm, sunt alezate, polisate și lustruite cu precizii de $\pm 2 \mu\text{m}$;
- temperatura de extrudarea a masei de învelire este menținută cu ajutorul sistemului hidraulic de forță și a sistemului de răcire a extruderului la $T=20 \pm 1^\circ\text{C}$.



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).

Plastometrul astfel realizat (Figura 2.4) a fost utilizat pentru cercetarea, în prima etapă, a caracteristicilor unei rețete generice (tabelul 2.2), fiind stabilite:

1a - influența procentului de participare a sistemului de liere-plastifiere, de tip hidric, compus din 93% apă, 6% silicat de sodiu și 1% carboximetilceluloză (CMC), asupra presiunii de presare (Figura 2.5);

1b - influența granulației sistemului de aliere asupra presiunii de presare și a debitului de curgere a masei de învelire (tabelul 2.3, Figurile 2.6, 2.7).

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)

În scopul eliminării influențelor privind forma și densitatea granulelor din constituția sistemului adjuvant de aliere, granulele acestuia au fost rotunjite și compactate prin măcinare omogenă.

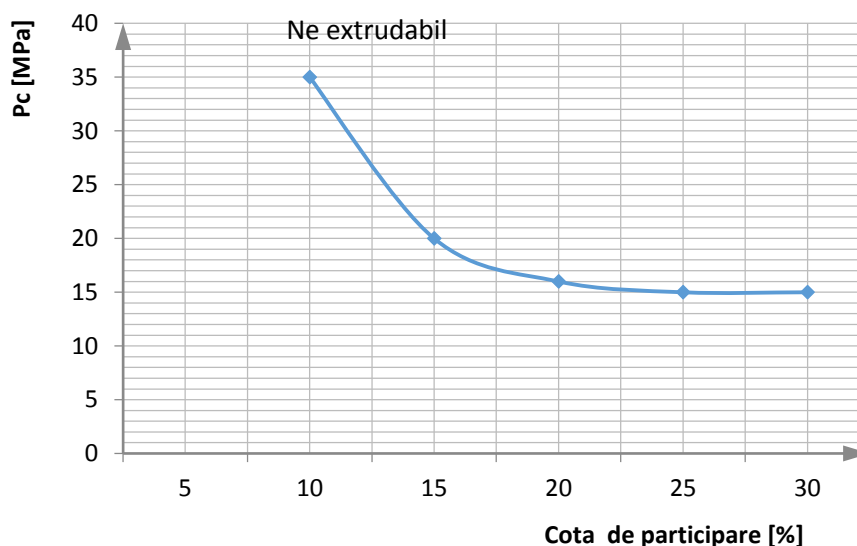


Figura 2.5. Dependența presiunii de extrudare de cota de participare a sistemului de plastifiere-liere în total masă de învelire.

Tabelul 2.3. Influența granulației asupra presiunii de presare și a debitului de curgere.

Sort granulometric [mm]	Presiunea de presare [MPa]	Debitul masic [Kg]
0,05	40	5
0,1	38	4,6
0,15	30	4,5
0,2	25	4,8
0,25	20	5
0,3	15	5,2

Rezultatele obținute evidențiază următoarele aspecte:

- Creșterea participării masice a sistemului de plastifiere-liere, în total masă de învelire, are ca rezultat reducerea presiunii de presare până la o valoare, considerată limita inferioară, sub care apar probleme de compactibilitate a învelișului, de transfer a masei de învelire, care devine din incompresibilă în compresibilă, din poroasă în limite normale în excesiv de poroasă etc.

- Creșterea până la limita tehnologică de 0,3 mm a diametrului granulelor din componența sorturilor din dotarea sistemului de aliere este însoțită de reducerea presiunii de extrudare și de modificarea nesemnificativă a productivității de fabricație a vergelelor învelite.

- Creșterea presiunii de extrudare este însoțită de scăderea vâscozității și de creșterea forțelor de frecare a masei de învelire în mișcare în raport cu cămașa pistonului de extruziune.

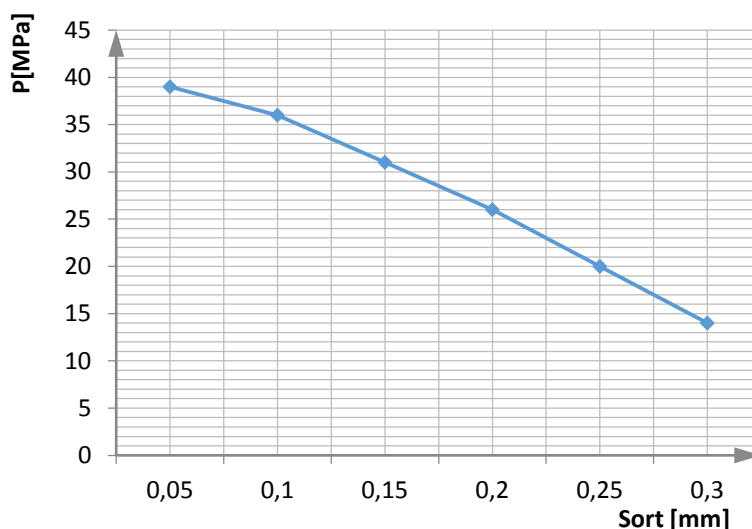


Figura 2.6. Dependența presiunii de extrudare de sorturile granulometrice din alcătuirea sistemului de aliere.

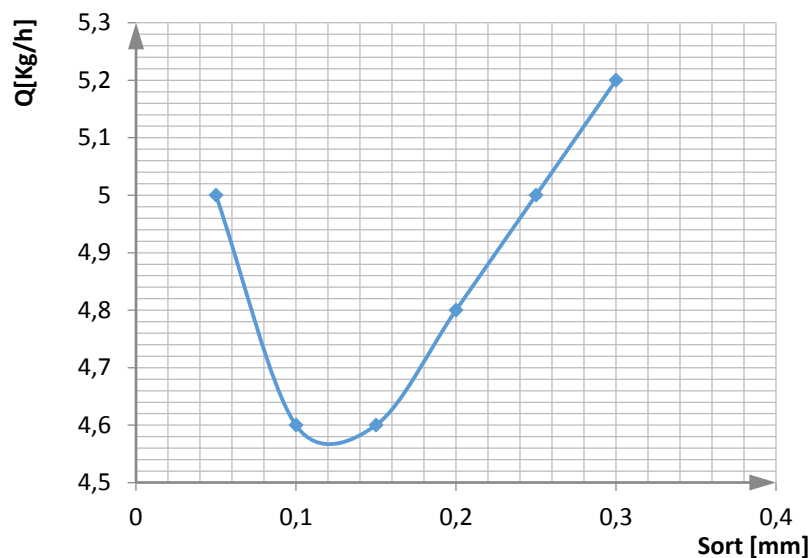


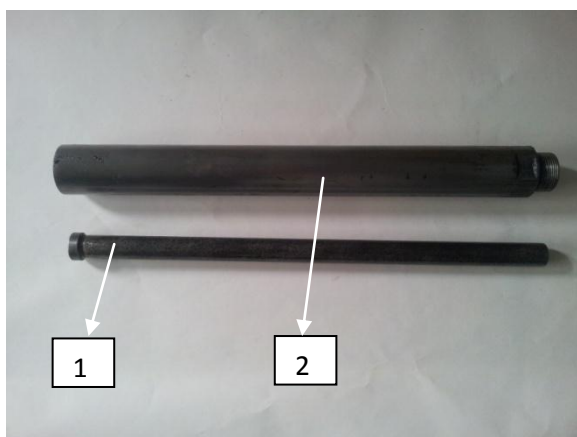
Figura 2.7. Dependența debitului masic de sorturile granulometrice din alcătuirea sistemului de aliere.

Având în vedere observațiile mai sus menționate, s-a urmărit în continuare studiul comportării la flambaj a vergelelor, având diametrul de 2 mm și lungimea de 500 mm, sub acțiunea forței de compresiune rezultată din diferența între forța de împingere a vergelei și forța de frecare. În acest scop s-a repus în funcție alimentatorul de vergele și sistemul de ghidare a acestora.

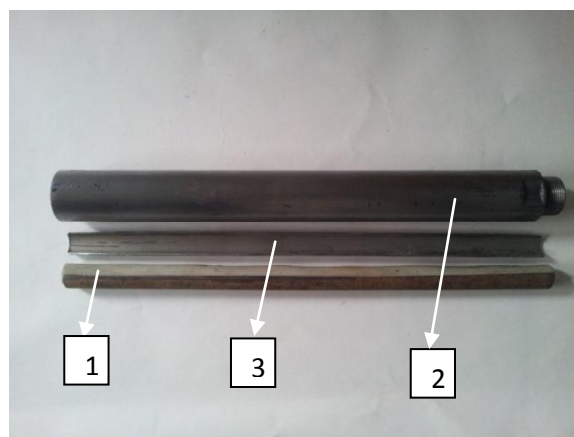
Pentru experimentări s-a utilizat rețeta 1b (tabelul 2.2), cu care s-a fabricat un amestec de învelire omogen și s-a procedat la experimentări, utilizând un captor de sarcină cu posibilitatea modificării presiunii de extrudare, fiind măsurate forțele de împingere ale vergelelor nude la ieșirea

din trenul de antrenare și forțele de împingere la ieșirea vergelei învelite din duza de extruziune. Calculul la stabilitate a sistemului static determinat a evidențiat tendința spre flambaj a vergelelor. Blocarea vergelelor datorată pierderii de stabilitate sau a deformării sub acțiunea trenului de antrenare în sistemul rigid de ghidare, confecționat din tuburi din oțel cu $D=500$ mm, calibrate în interior cu o precizie de $2_{-0,01}^0$ mm, scumpe și greu de obținut, determină întreruperea procesului de extrudare și necesitatea efectuării de activități de repunere în funcție, care consumă timp.

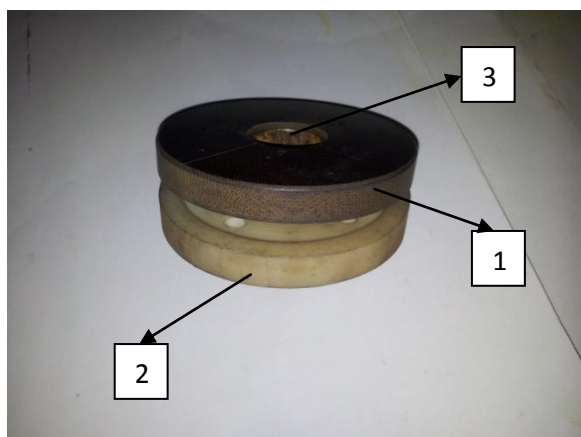
Soluțiile elaborate în scopul eliminării neajunsurilor mai sus menționate constau în realizarea sistemului de ghidare din două jumătăți de tub, încastrate în suportul conductor pentru vergele nude în care se introduce un tub calibrat din poliamidă sau teflon (Figura 2.8, a,b). Înlocuirea rolor din oțel cu duritate ridicată, din alcătuirea trenului de antrenare a vergelelor (Figura 2.8 c), cu un ansamblu de două role antrenoare din bachelită și din teflon, suprapuse și distanțate (Figura 2.8 d), permit împingerea cu forțe uniforme a vergelelor, relativ moi, fără deformarea acestora.



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.



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.

Conductorii vergelelor nude din teflon sau poliamidă, calibrați cu precizii ridicate, se obțin ușor la lungimile dorite prin extrudare la cald, în matrițe dotate cu dornuri calibrate în așa fel încât precizia realizată să corespundă cu precizia cerută. Cele două semi-suporturi 3 (figura 2.8), confecționate din oțel, se comportă după asamblare ca o bucă elastică și au rol să preia creșterea forțelor de frecare datorate eventualelor pierderi de stabilitate ale vergelelor nude, eliminând astfel blocajele acestora în trenul de antrenare și ghidare.

Avantajele noului sistem de ghidare constau în :

- ✓ coeficienți de frecare pentru aliaje de brazare/teflon, reduși în raport cu cei ai frecării aliajelor de brazare pe oțel, ceea ce determină o fiabilitate ridicată a ansamblului;
- ✓ elasticitate a ansamblului conductor-vergea, montat în buca elastică, care asigură siguranță față de blocarea vergelelor în ghidaj;
- ✓ costuri reduse de realizare, montare a semisuporturilor necalibrați și a conductorului din teflon .

2.3 Cercetări privind procesele de uscare-calcinare a vergelelor învelite pentru brazare

Învelișul vergelelor pentru brazare, cu randament ridicat, constituit în general din amestecuri de săruri higroscopice și pulberi metalice, este principala sursă de generare și absorbție la încălzire și topire a gazelor în depunere și în materialele de bază.

Apa, care prin descompunere generează oxigen și hidrogen, este conținută în învelișurile electrozilor sub formă de apă intergranulară și/sau de apă de legătură (constituție) a moleculelor din alcătuirea substanțelor chimice ale sistemului dezoxidant.

Prezența oxigenului și/sau a hidrogenului constituie factori de risc pentru îmbinările brazate. Aceste gaze fac parte din categoria factorilor fragilizanți pentru oțeluri sau al celor ce provoacă „boala de oxigen și/sau hidrogen” în componentele din cupru și aliaje ale acestuia.

Eliminarea apei intergranulare, la fabricația materialelor de brazare, se realizează prin uscare-calcinare, proces de evaporare a acesteia în timp, la temperaturi cuprinse în intervalul 15..125°C în mediu ventilat.

Ventilarea incintelor de uscare favorizează evaporarea. Calcinarea se realizează la temperaturi superioare celor de descompunere a moleculelor ce conțin apă de constituție. Această operație este un compromis între conținutul de gaze acceptat și temperatura de calcinare, care se obține prin analiză critică a efectelor produse de pierderea apei de constituție asupra caracteristicilor chimice ale substanțelor din rețetele de produs ale vergelelor învelite.

Realizarea în condiții inadecvate a proceselor de uscare-calcinare generează defecte de tipul:

- fisuri ale învelișului și desprinderi de pe vergelele nude, datorate vitezelor mari de uscare;
- pătarea învelișului datorată depășirii temperaturii de uscare-calcinare și a descompunerii unor substanțe chimice din constituția masei de învelire;
- contracție semnificativă a învelișului, însoțită de variații de diametru, determinată de o structură granulometrică incorect stabilită și participare masivă mare a sistemului de liere-plastifiere în total masă de învelire;
- porozitate mare a învelișului determinată de o granulație mare a particulelor constitutive ale masei de învelire sau o presiune de extrudare prea mică.

Factorii cu influență majoră asupra timpului de calcinare sunt:

- ✓ coeficientul de învelire, definit (tabelul 2.4) prin raportul dintre diametrul învelișului și diametrul vergelei nude [Eurobraz, 2015] [Binchiciu, 2011a];
- ✓ rețeta granulometrică a masei pulverulente de învelire,
- ✓ natura sistemului liere-plastifiere.

Experimentările pentru optimizarea proceselor de uscare/calcinare s-au efectuat pe șarje de câte 3 kg. din amestec uscat, dozat conform rețetei generice, varianta 1b. S-a considerat finalizat procesul de calcinare în momentul în care greutatea verzelelor învelite este egală cu greutatea prestabilită pentru condițiile de extrudare specifice fiecărui experiment. Influența coeficientului de învelire α_i s-a cercetat pe 5 loturi de test. Pasul de creștere a α_i a fost de 0,1 cu pornire de la 1,5. Calcinarea s-a făcut simultan pentru cele 5 loturi la $T= 125\pm 15^\circ\text{C}$.

Tabelul 2.4. Coeficienți de învelire de uz general.

$\Phi_v \times \Phi_{vi}$ [mm]				
Nivel/Producator	EUROFLEX	EUROFLUID	EUROFON	EUROWELD
Standard	1,5 x 3,20	1,5 x 2,80	1,5 x 3,20	1,5 x 2,40
Redus	1,5 x 2,80	1,5 x 2,40		
Redus	1,5 x 2,70		1,5 x 2,70	
Redus	1,5 x 2,60		1,5 x 2,60	
Foarte redus	1,5 x 2,40		1,5 x 2,40	
Minim	1,5 x 2,20			
Standard	2,0 x 3,90)	2,0 x 3,40	2,0 x 3,60	2,0 x 3,20
Standard	2,0 x 3,80			
Redus	2,0 x 3,60	2,0 x 3,20		
Redus	2,0 x 3,40		2,0 x 3,40	
Foarte redus	2,0 x 3,20		2,0 x 3,20	
Standard	2,5 x 4,50	2,5 x 4,00	2,5 x 4,50	2,5 x 3,60
Redus	2,5 x 4,20		2,5 x 4,20	
Redus	2,5 x 4,00			
Standard	3,0 x 5,50	3,0 x 5,00	3,0 x 5,00	3,0 x 4,20
Redus	3,0 x 5,00	3,0 x 4,50	3,0 x 4,50	
Foarte redus	3,0 x 4,50			

Din punct de vedere al timpului de calcinare, optimul coeficientului de învelire este cuprins în intervalul $1,6...1,8 \pm 0,15$ (Figura 2.9).

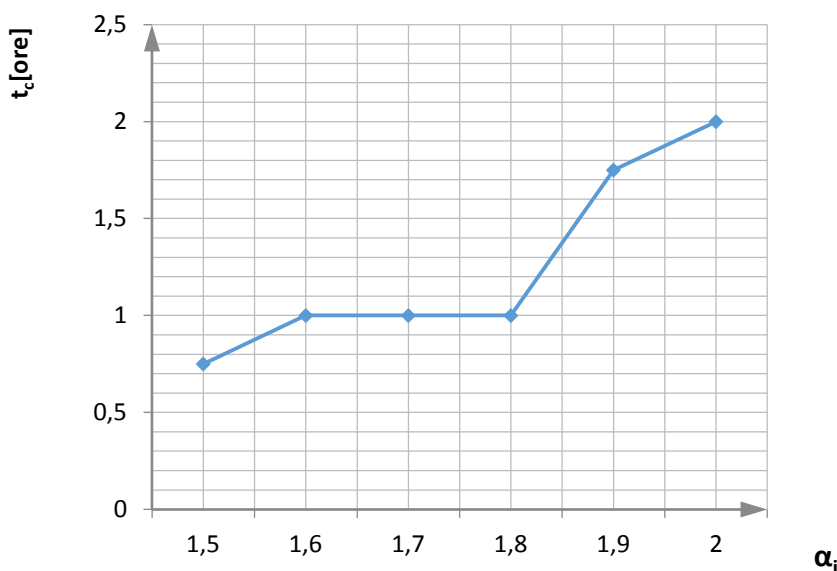


Figura 2.9. Durata de calcinare în funcție de coeficientul de învelire.

Diagrama evoluției temperaturii de calcinare în funcție de sortul granulometric este redată în Figura 2.10.

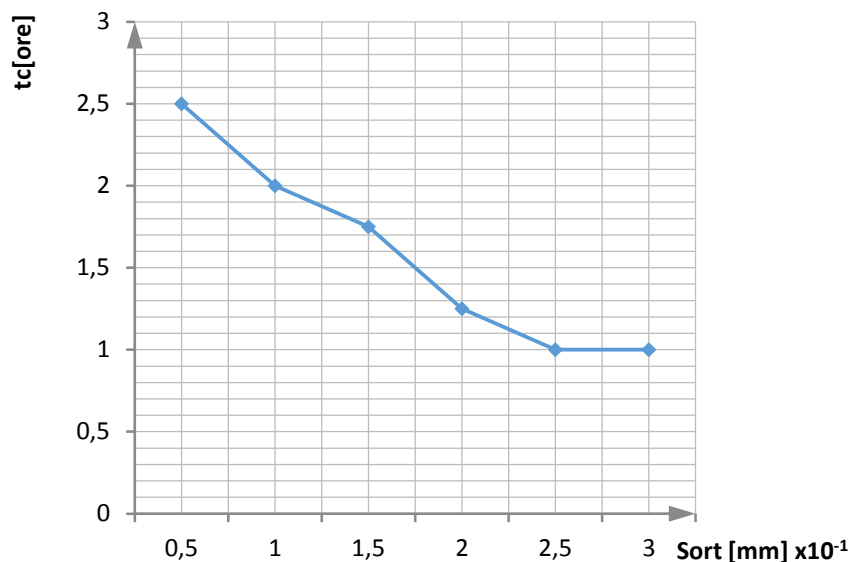


Figura 2.10. Diagrama temperaturii de calcinare în funcție de sortul granulometric.

Utilizarea sorturilor granulometrice cu dimensiuni mici, recomandate din punct de vedere al realizării unui grad de amestecare apropiat de "1", este însoțită de creșteri ale temperaturii de calcinare, explicate prin reducerea spațiilor intergranulare, de difuzie și evaporare a lichidelor conținute de sistemul liere-plastifiere.

Sistemul de tip hidric cu participare de 20% în total masă de învelire din rețeta generică 1b a suferit modificări prin înlocuirea în cote părți a apei cu acetonă-petrosin, soluție apoasă de sodă de rufe și soluție apoasă de săpun lichid. Raportul apă/plastifiant a fost optimizat prin încercări succesive pe sistemul plastometru (Figura 2.4), pe criteriul de maximizare a debitului de masă de învelire, la trecerea forțată sub acțiunea unei presiuni de 20MPa, printr-o duză cu diametrul de 4mm.

Sistemele de liere, considerate ca fiind optime, au fost utilizate pentru determinarea duratei de calcinare (tabelul 2.5).

Tabelul 2.5. Variația t_c funcție de natura sistemului de liere-plastifiere.

Constituția sistemului de liere-plastifiere [%]	50%apă+ 50%acetonă	50%apă+ 50%petrosin	40%apă +60% soluție apoasă cu 20% sodă de rufe	60%apă +40% soluție de săpun lichid
Durata optimizată de calcinare t_c [ore]	1,3 - 1,5	1,4 - 1,6	1,8 - 2	1,8 - 2,1

Experimentările efectuate au evidențiat posibilitatea de reducere a timpilor de calcinare prin adaos de solvenți din categoria celor cu tendință ridicată de evaporare, de exemplu acetonă, petrosin. În acest caz sunt necesare măsuri de evitare a incendiilor.

Productivitatea la presare se poate mări prin adaosuri de sodă de rufe sau săpun lichid. Utilizarea săpunului lichid poate provoca dospirea pastei.

Rezultatele obținute pe rețeta generică pot fi extinse, prin similitudine [Pode, 2001], la procesele de fabricație a noii generații de vergele învelite pentru brazare.

2.4 Cercetări exploratorii privind influența siliciului asupra caracteristicilor de topire și friabilitate a aliajelor Cu-P

Aliajele Cu-P sunt utilizate curent ca dezoxidanți în procesele de brazare și elaborare a șarjelor din cupru sau combinații ale acestora cu Zn, Sn, Ni, Mn, etc., [Saban, 2009] [Trușculescu, 2009] turnate în piese.

Influența siliciului asupra proprietăților mecanice ale aliajelor de cupru este în general cunoscută [Saban, 2009] [Trușculescu, 2009].

Pentru domeniul materialelor de brazare și în mod deosebit pentru producția de precursori pulverulenți, cunoștințele tehnologice referitoare la topire sunt reduse, fapt ce a determinat realizarea prin procedeul de retopire în vid (RAV) a unor aliaje de tipul Cu-P-Si. Studiul a fost necesar pentru evaluarea comportării la topire prin metoda de termografieră în infraroșu.

Montajul experimental realizat la laboratorul LAMET-UPB, (Figura 2.11) compus din dispozitivul de încălzire (1) și camera Thermacam SC 640 (2), a permis analiza tehnică succesivă a aliajelor: 92%Cu-6%P-2%Si(P1); 89%Cu-6%P-5%Si(P2); 85%Cu-5%P-10%Si(P3); 80%Cu-5%P-15%Si(P4) și respectiv 75%Cu-5%P-20%Si(P5)[55].

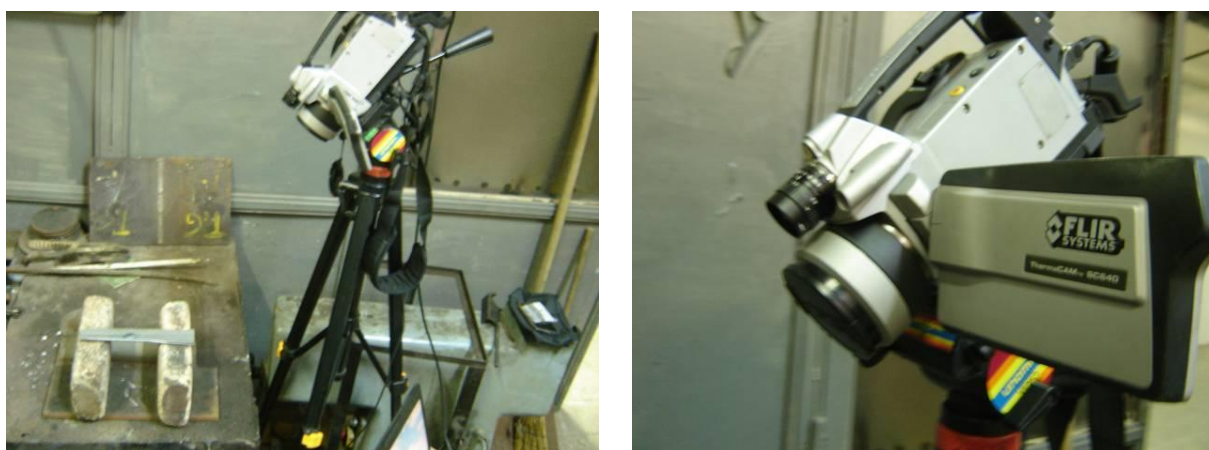


Figura 2.11. Montajul experimental cu camera ThermoCam SC 640 pentru determinarea intervalului de topire al aliajelor experimentale.

Încălzirea până la temperatura de topire s-a făcut în mod indirect cu flacără oxigaz prin radiație și conducție. Imaginile termice preluate cu camera video de termografieră în infraroșu (Figurile 2.12 - 2.17) au fost prelucrate astfel încât să fie surprinse momente de schimbare a stării de agregare. Concluziile experimentale sunt:

- la analiza termică a aliajului P1 se observă că aliajul devine vâcos la temperatura de 750°C și complet lichid la 887°C (Figura 2.12);
- imaginea termică pentru proba P1 se referă la $T = 887^{\circ}\text{C}$, în zona centrală a aliajului experimental la topire (Figura 2.13);
- distribuția temperaturilor pe parcursul filmării cu camera de termografie pentru proba P3, în intervalul de solidificare $T = 830 - 923^{\circ}\text{C}$ (Figura 2.14);
- imaginea termică pentru proba P3 se referă la atingerea valorii maxime a temperaturii $T = 923^{\circ}\text{C}$ în zona centrală a aliajului experimental (Figura 2.15), rezultatele obținute pentru aliajul P3 evidențiază un trend crescător al temperaturii de topire;
- distribuția temperaturilor pe parcursul filmării cu camera de termografie pentru proba P5 a evidențiat intervalul de topire/solidificare $T = 900 - 965^{\circ}\text{C}$ (Figura 2.16);

- imaginea termică pentru proba P5se referă la valoarea maximă a temperaturii de topire $T = 965^{\circ}\text{C}$ în zona centrală a aliajului experimental (Figura 2.17).

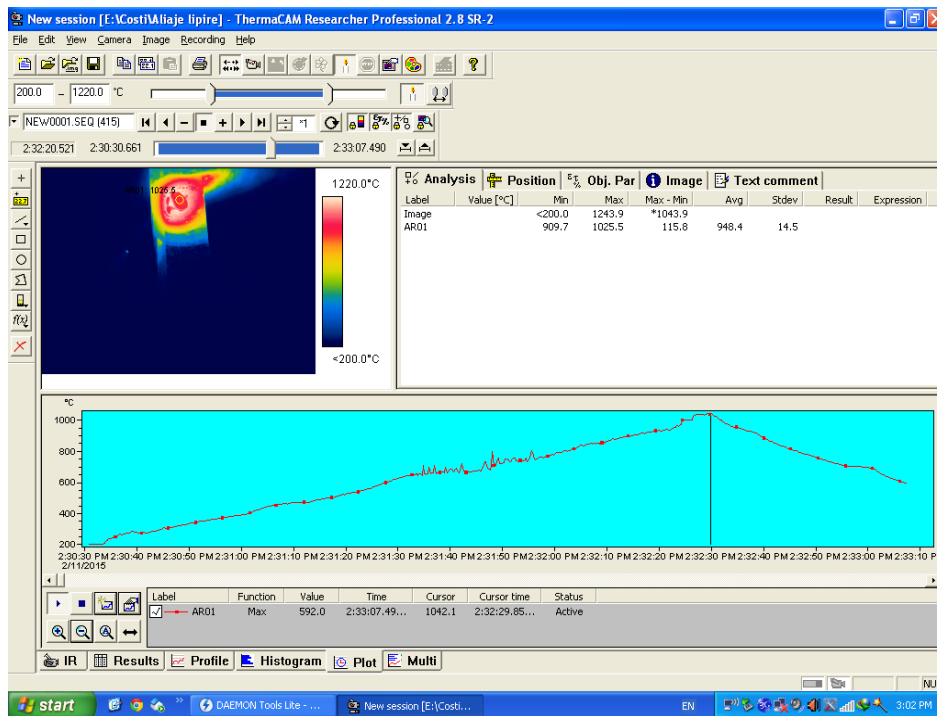


Figura 2.12. Analiza termică a aliajului P1.

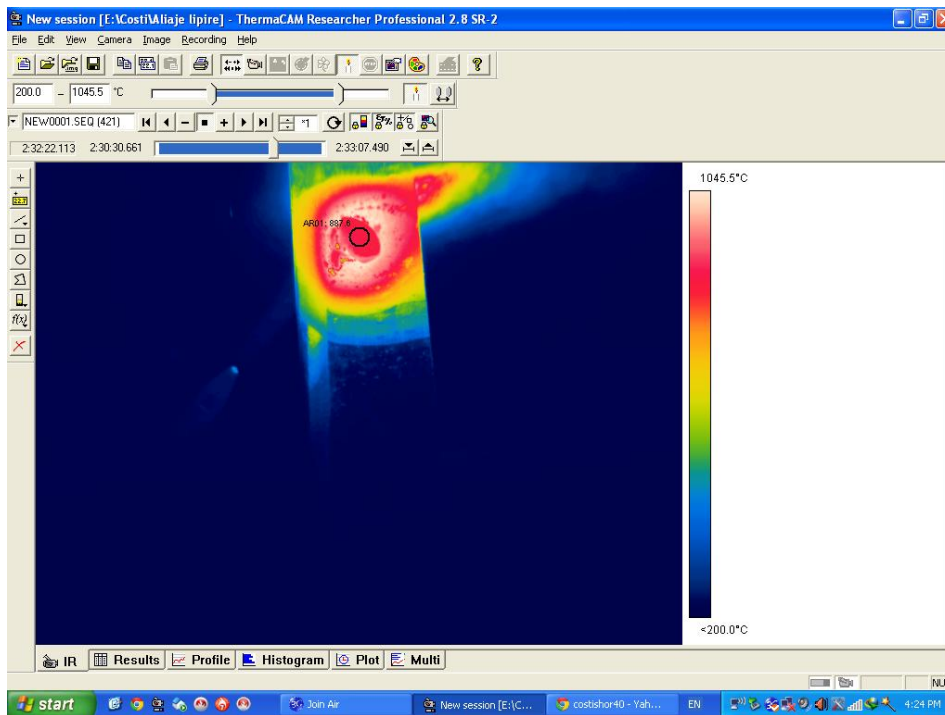


Figura 2.13. Imaginea termică pentru proba P1 la $T = 887^{\circ}\text{C}$.

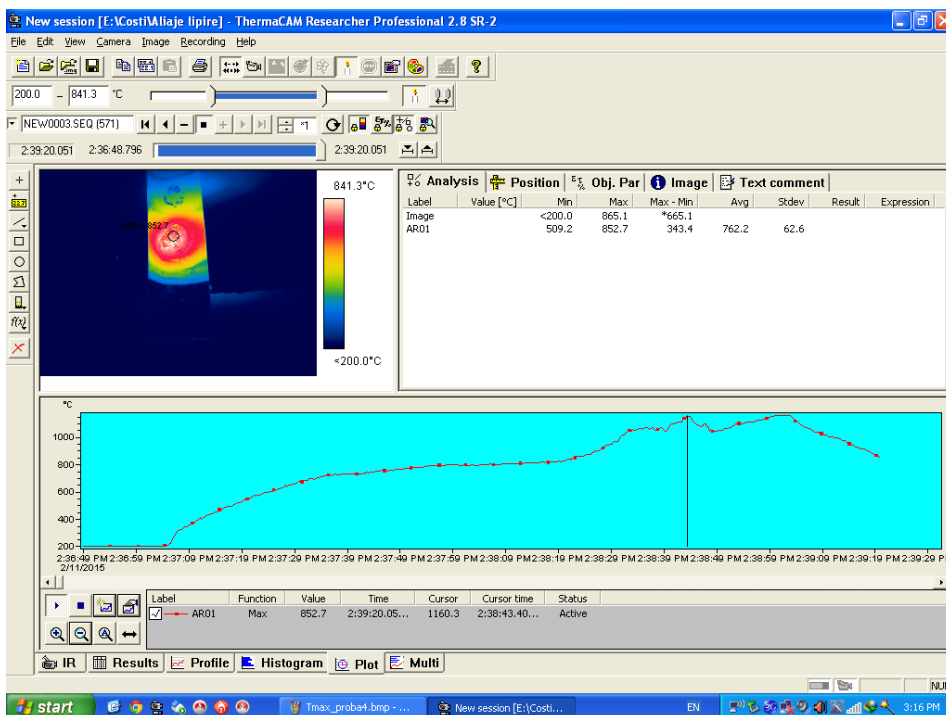


Figura 2.14. Distribuția temperaturilor pe parcursul filmării pentru proba P3, în intervalul de solidificare $T = 830 - 923^{\circ}\text{C}$.

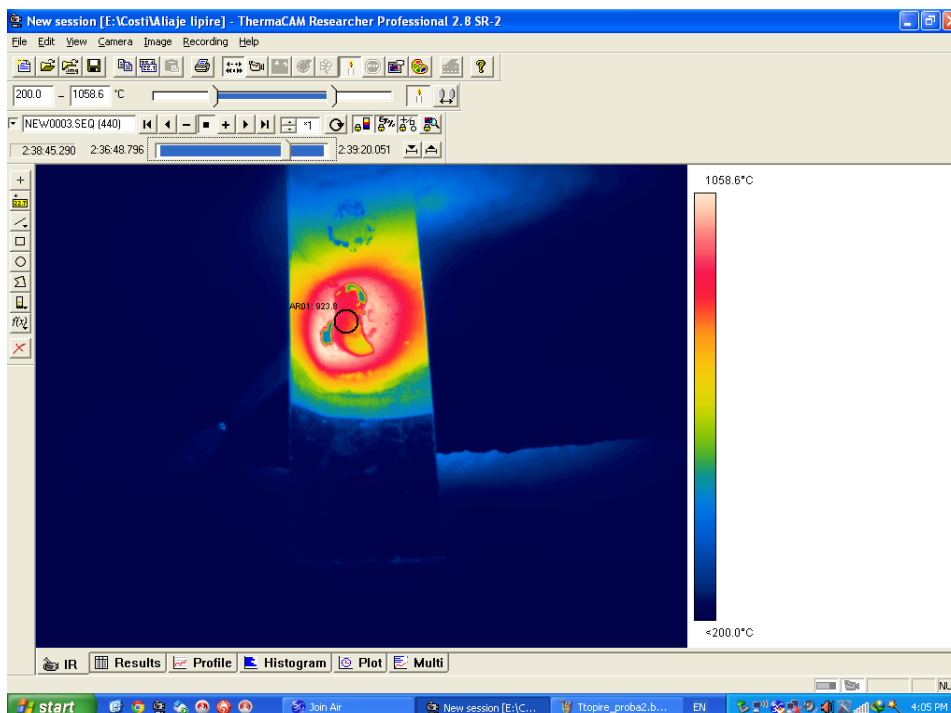


Figura 2.15. Imaginea termică pentru proba P3 la $T = 923^{\circ}\text{C}$.

Rezultatele obținute pe aliajul P3 evidențiază un trend crescător al temperaturii de topire.

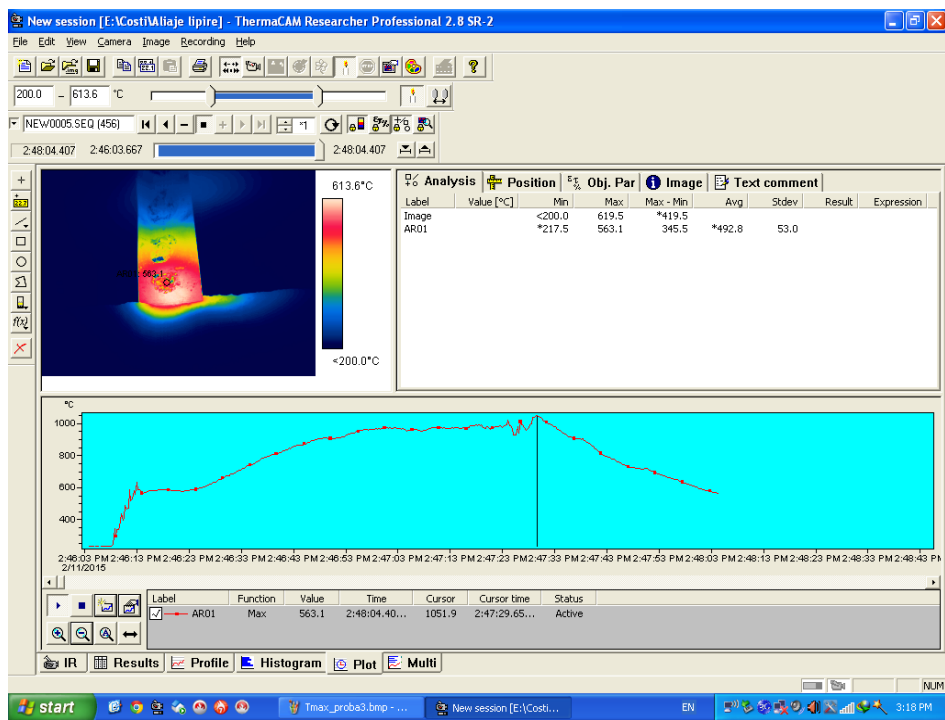


Figura 2.16. Distribuția temperaturilor pe parcursul filmării pentru proba P5, în intervalul de solidificare $T = 900 - 965^{\circ}\text{C}$.

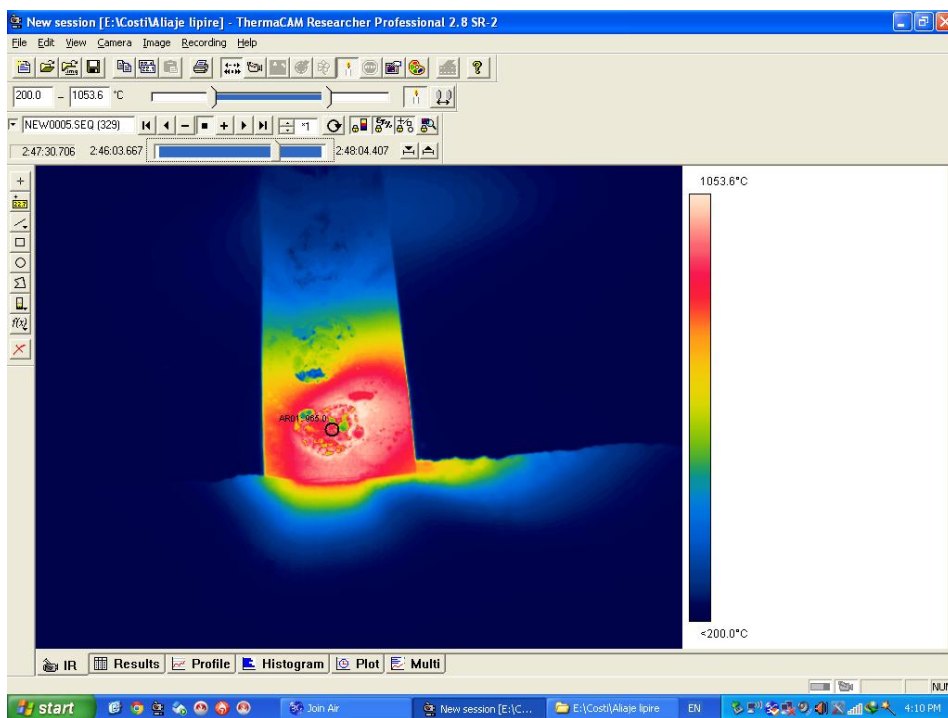


Figura 2.17. Imaginea termică pentru proba P5 la $T = 965^{\circ}\text{C}$.

Variația temperaturii de topire a aliajelor Cu-P-Si în funcție de conținutul de siliciu este prezentată în diagrama din Figura 2.18.

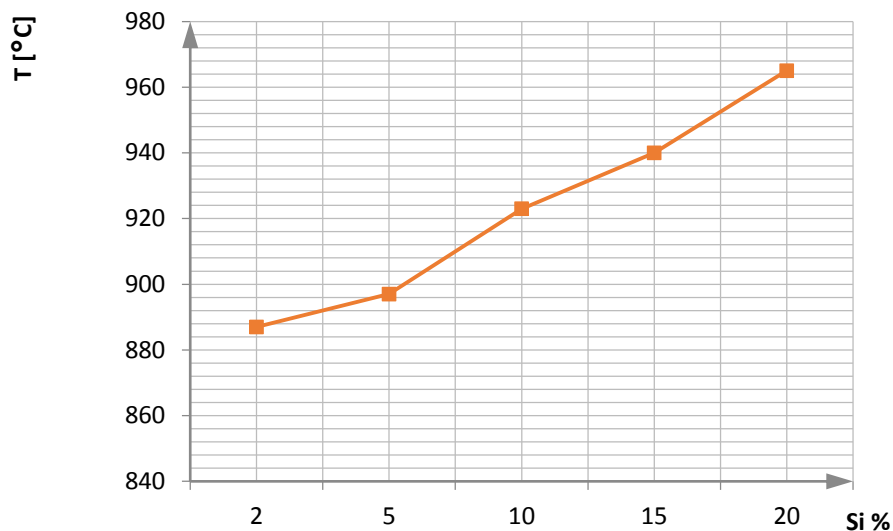


Figura 2.18. Dependența temperaturii de topire de conținutul de Si.

Evoluția temperaturii cu conținut de Si din Figura 2.18 confirmă ipoteza referitoare la influența conținutului de siliciu asupra temperaturii de topire a aliajelor Cu-P. S-a constatat că odată cu creșterea conținutului de siliciu în matricea metalică Cu-P are loc creșterea temperaturii de topire a aliajului ternar Cu-P-Si. Totodată, se obține și îngustarea domeniului de solidificare, de la 137°C pentru 2%Si la circa 65°C pentru 20%Si. Aceste constatări creează premisele dezvoltării unor materiale proiectate în cadrul programului de cercetare doctorală, pentru realizarea de îmbinări brazate ale componentelor din aliaje ale cuprului, cu temperaturi de topire similare cu a aliajelor de brazare.

2.5 Strategia de cercetare

Cercetarea exploratorie a procedurii de obținere a materialelor pentru brazare cu randament ridicat, pe rețete generice de produs, a evidențiat posibilitatea de realizare, în condițiile actuale de dotare cu utilaje și tehnologii, a noii generații de vergele cu înveliș compozit și proprietăți de depunere la o singură topire a două straturi distincte, unul adjutant de acroș (tampon) și unul de umplere, cu costuri rezonabile.

Strategia elaborată în scopul realizării obiectivelor propuse, prin cercetare aplicativă, este de tip secvențial și constă în:

1. elaborarea, realizarea și caracterizarea, în fază de laborator, a noii generații de materiale pentru brazare și a precursorilor utilizați la obținerea acestora;
2. optimizarea pe criterii tehnico-economice a caracteristicilor de produs și a procedurilor de obținere a acestora, inclusiv caracterizarea modelelor funcționale;
3. diseminarea și protecția intelectuală a rezultatelor;
4. realizarea și caracterizarea loturilor prototip ale noilor mărci de vergele învelite pentru brazare și a precursorilor realizați în scopul fabricării acestora;
5. implementarea rezultatelor în producție și valorificarea acestora în aplicații industriale.

Etapile strategice de cercetare, defalcate pe activități, sunt redată în figura 2.19.

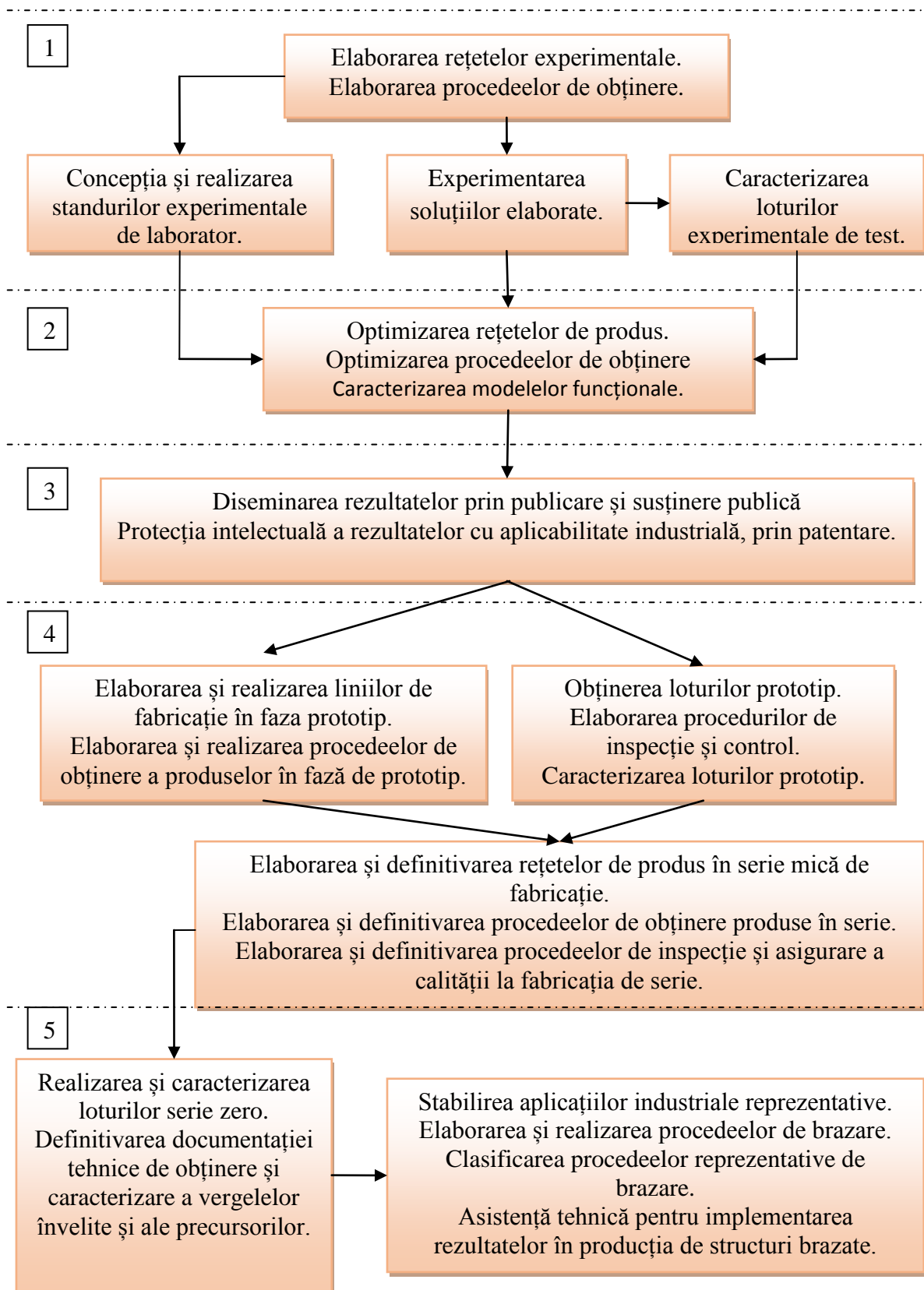


Figura 2.19. Etapele strategice de cercetare.

Concluzii

Cercetările efectuate au evidențiat următoarele:

- realizarea vergelelor învelite pentru brazare, cu două straturi la o singură topire, unul deus din înveliș și unul din vergea, este realizabil în condițiile de respectare a constanței calitative a sorturilor granulometrice din compoziția masei de învelire și de menținere a gradului de amestecare în apropierea valorii de 1,0;
- pre-omogenizarea pulberilor metalice, în vederea evitării segregării pe sorturi și greutate, la depășirea timpilor de omogenizare, este recomandabil să fie însoțită de alierea mecanică a materialelor prime utilizate;
- parametrii procesului de extrudare a masei de învelire pe vergeaua nudă sunt influențați de rețeta granulometrică a pulberilor constitutive ale sistemelor de dezoxidare, aliere și de participarea procentuală în masa de învelire a sistemului de liere-plastifiere;
- procesul de modificare a vâscozității masei de învelire și inclusiv a caracteristicilor fizice a învelișului este influențat de variația presiunii de extrudare, de temperatura de presare, de natura și constituția sistemului de liere-plastifiere;
- productivitatea procesului de fabricarea a vergelelor învelite și a procesului de brazare poate fi influențată prin mărirea coeficientului de învelire;
- procesul de uscare-calcinare a vergelelor învelite cu amestecuri de pulberi metalice și compuși fluoro-borici este influențat de durata și parametrii de menținere în mediul de manufacturare, de coeficientul de învelire, de structura granulometrică a pulberilor din înveliș, de tipul și natura sistemului de liere-plastifiere;
- parametrii tehnologici de topire și dezoxidare a depunerilor cu vergele învelite pentru brazare pot fi modificați și adaptați cerințelor prin adaosuri în înveliș de aliaje de tipul Cu-P-Si;
- creșterea temperaturii de topire a aliajului ternar Cu-P-Si se produce prin creșterea conținutului de siliciu în matricea metalică. Totodată, se obține și îngustarea domeniului de solidificare, de la 137°C pentru 2%Si la circa 65°C pentru 20%Si;
- aceste constatări creează premisele dezvoltării unor materiale proiectate în cadrul programului de cercetare doctorală, pentru realizarea de îmbinări brazate a componentelor din aliaje ale cuprului, cu temperaturi de topire similare cu cele ale aliajelor de brazare.

3.REALIZAREA MATERIALELOR ACTIVANTE CHIMIC

Prin programul de cercetare doctorală s-a urmărit, printre alte obiective, elaborarea unor procedee de realizare a unor materiale pulverulente cu granule compacte, care, în stare topită, asigură proprietăți de îmbunătățire a proceselor de difuzie și protecție la oxidare în/și a metalelor de bază. Astfel, crește fluiditatea aliajului de brazare, fapt ce asigură o pătrundere ușoară și rapidă în rosturile capilare dintre metalele de îmbinat.

Cercetările anterioare [VERAG,2004] [Brevet, 2012a] [Brevet, 2013] au evidențiat posibilitatea de modificare a randamentului de depunere prin aport de aliaj în învelișul dezoxidant, soluție preluată și în acest caz, pentru modificarea performanțelor tehnologice a materialelor de adaos la brazare.

Studiile efectuate, pentru aprecierea influenței elementelor de aliere asupra topiturilor din aliajele de brazare, au evidențiat influențe majore asupra proprietăților de fluiditate și umectare a elementelor chimice din grupa: metaloizi – Ge, Si; metale de post tranziție – Sn, Pb; nemetal – C; [Milosavljevic, 2014] [Theodor, 2013] și respectiv de dezoxidare a Cu și a aliajelor sale de către P [Scorobețiu, 2008] (tabelul 3.1) . Pe cale de consecință, cercetările s-au orientat către acestea.

Tabelul 3.1. Caracteristici fizice ale elementelor chimice utilizate pentru realizarea vergelelor.

Simbol chimic	Număr atomic	Masă atomică[g/mol]	Densitate(20°C) [g/cm ³]	Punct de topire[°C]	Punct de fierbere[°C]
Sn	50	118,7	7,28	231,8	2362
C	6	12,017	1,75-2,19	3500	4826,9
Si	14	28,08	2,33	1414	3265
Pb	82	207,2	11,34	327,42	1750
Ge	32	72,59	5,32	938,25	2833
P	15	30,97	1,83	44,2	276,9

Compoziția chimică a materialelor utilizate pentru realizarea precursorilor activanți a proceselor de brazare este restricționată prin ROHS – Restriction of Hazardous Substances Directive 2002/95/EC, List of Banned Substances and Controlled [ROHS, 2002] și SR EN ISO 17672:2010 [SR 17672, 2010].

3.1 Elaborarea rețetelor compoziționale și granulometrice a unor precursori

Influența elementului de aliere asupra caracteristicilor microstructurale se caracterizează prin coeficientul de echivalență K care semnifică, că 1% E produce același efect structural ca și K % Zn, unde E = Sn; Mn; Al; Fe; Ni; Pb, [25].

Coeficienții de echivalență K ai diferitelor elemente de aliere sunt specificați în tabelul 3.2 [Trușculescu, 2009].

Tabelul 3.2. Coeficienții de echivalență ai elementelor de aliere.

Element	K % masice Zn	Element	K % masice Zn
Siliciu	10...12	Cadmiu	1
Aluminiu	6	Fier	0,9
Staniu	2	Mangan	0,5
Magneziu	2	Nichel	-1,3
Plumb	1	Cobalt	-0,1....-1,5

Conținutul echivalent de cupru din alamele speciale se determină cu relația:

$$Cu_e = \frac{100Cu_a}{100+x(K-1)} \quad \% \text{masice [Trușculescu,2009]} \quad (3.1)$$

în care: Cu_e = cupru echivalent

Cu_a = cuprul conținut de aliaj, determinat pe cale analitică

x = % masice de element

Titlul fictiv de zinc se calculează cu relația:

$$Zn_f = \frac{Zn + \sum K * x}{Zn + Cu_a + \sum K * x} * 100 \quad \% \text{ masice [Trușculescu,2009]} \quad (3.2)$$

în care: Zn_f = titlul fictiv de Zn în %

Zn = conținutul de Zn al aliajului %

In cazul aliajelor complexe, titlul fictiv de Zn se va calcula prin însumarea algebrică a efectelor elementelor $\sum K * x$.

$$Zn_f = \frac{Zn + \sum_{i=1}^n K_i \sum K_i * x_i}{Zn + Cu_a + \sum_{i=1}^n K_i * x_i} * 100 \quad \% \text{ masice [Trușculescu,2009]} \quad (3.3)$$

Friabilitatea materialelor este influențată predominant de structura morfologică a particulelor de măcinat, de conținutul de defecte și gaze în goluri și dizolvate în acestea, de nivelul și gradul de triaxialitate a tensiunilor reziduale etc. Tensiunile remanente depind predominant de modulul de elasticitate a materialului, de coeficientul de contracție din domeniul plastic în domeniul elastic [Soporan, 2008].

Studiile efectuate asupra posibilităților de obținere a aliajelor metalice, cu conținut variabil de Cu; Ag; Sn; P; Si, în condițiile impuse de REACH [REACH, 2013] [EU, 2012], de limitare a Pb < 0,1%; Cd ≤ 0,002%; As < 0,03%; Bi < 0,1%; Sb < 0,1%; altele < 0,2%, au evidențiat utilizarea procedeele de topire și omogenizare a precursorilor în cuptoarele cu flacără protectoare (CF), de topire în cuptor cu căptușeală grafitică în curenți de înaltă frecvență (CIF) sub protecție de argon, și de topire în cuptor cu arc electric (RAV) [Mitelea, 1999] [Geanta, 2008] [Sporea, 2008].

In cazul utilizării materialelor de brazare la realizarea de structuri exploatate în medii radiante, se impune și limitarea conținutului de Mn+Cr+Ni+Mo+V < 1,5%.

Rețetele compoziționale ale precursorilor s-au elaborat pe baza informațiilor și experienței proprii rezultate din participarea la contracte de cercetare în echipe inter-disciplinare, privind influența elementelor de aliere asupra caracteristicilor tehnologice ale materialelor de brazare, respectiv ale proceselor de obținere a unor precursori pulverulenți, cu densități apropiate de cele în stare de solid rigid. In corelație, programul doctoral a fost orientat spre precursori de tipul Cu-Sn; Cu-Sn-P; Cu-Sn-Si-P; Cu-P-Si; Ag-Cu-Zn-Sn.

Având în vedere principiile enunțate și obiectivul urmărit, s-au elaborat 9(nouă) serii de rețete de laborator, câte una pentru fiecare tip de aliaj și procedeu de topire (tabelul 3.3). Din considerente de aplicabilitate facilă în condiții industriale, s-a optat pentru utilizarea în componența rețetelor a materiilor prime de puritate și utilitate industrială.

Aprecierea posibilității de utilizare a aliajelor obținute, la generarea de straturi tampon la brazare, prin introducerea lor, în stare pulverulentă, în învelișul vergelelor pentru brazare, se face prin caracteristica de măcinare a acestora definită de tendința spre friabilitate a brichetelor turnate.

Din considerente tehnologice de fabricație a vergelelor învelite prin extruziune, rețetele granulometrice a pulberilor de precursori trebuie să conțină sorturi cuprins între 0 – 0,3 mm [VERAG,2004].

Turnarea șarjelor experimentale s-a făcut în forme metalice sau ceramice, proiectate pe baza relației de determinare a tensiunilor mecanice la turnare [Soporan, 2008] [Moise, 1972]. Dimensiunile formelor s-au stabilit pe criteriu de maxim al tensiunilor reziduale.

Tabelul 3.3. Seriile de rețete analizate.

Procedee de topire	Tip precursor	Materii prime participante	Limite de participare %masice	Rol
Cuptor cu flacăra CF	Cu-Sn (1)	Cupru sort A SR EN 1982:2008	45---65	Fluidizant
		Staniu 99,90	35---55	
	Cu-Sn-Si	Cupru sort A SR EN 1982:2008	45---65	Fluidizant, reglare friabilitate.
		Staniu 99,90	30---53	
		Siliciu metalic	2---7	
	Cu-Sn-P	Cupru fosforos (CuP180) SR EN ISO 17672:2010	50---80	Fluidizant, dezoxidant cupru și aliaje.
Staniu 99,90		50---20		
CIF	Cu-Sn-P-Si	Cupru fosforos CuP14 (86%Cu-14%P)	70---90	Fluidizant, dezoxidant, reglare temperaturi de topire și rezistență mecanică.
		Staniu 99,90	10---5	
		Siliciu metalic	20---5	
	Cu-P-Si	Cupru fosforos CuP14 (86%Cu-14%P) SR EN ISO 17672:2010	99---80	Dezoxidant, cupru și aliaje, reglare temperatură de topire.
		Siliciu metalic	1---20	
	Ag-Cu-Zn-P-Sn	Ag 156 SR EN ISO 17672:2010	40---60	Reglare difuzie și fluiditate, dezoxidant cupru și aliaje.
		Cupru fosforos (CuP180) SR EN ISO 17672:2010	10---20	
		Cupru-Staniu (1)	50---20	
	RAV	Cu-Sn-P	Cupru fosforos (CuP180) SR EN ISO 17672:2010	50---70
Staniu 99,90			30---50	
Cu-Sn-Ag-P		Cupru fosforos (CuP283/286) SR EN ISO 17672:2010	40---70	Reglare difuzie și fluiditate, dezoxidant cupru și aliaje.
		Staniu 99,90	30---50	
Cu-P-Si		Cupru fosforos (CuP180) SR EN ISO 17672:2010	99---80	Reglare temperatură baie
		Siliciu metalic	1---20	

Rețetele de produs s-au realizat pe criteriile consumului minim de materii prime și a friabilității maxime a brichetelor turnate (tabelul 3.4).

Tabelul 3.4. Rețete experimentale realizate.

Procedee de topire	Tip precursor	Materii prime participante	Participare % masice
Cuptor cu flacăra CF	50% Cu-50% Sn (1)	Cupru sort A EN 1982:2008	50
		Staniu 99,90	50
	50% Cu-48% Sn-2% Si	Cupru sort A	50
		Staniu 99,90	48
		Siliciu metalic	2
	47% Cu-50% Sn-3% P [BinchiciuE, 2014c]	Cupru fosforos (CuP180) SR EN ISO 17672:2010	50
		Staniu 99,90	50
	50% Cu-45% Sn-5% P	Cupru fosforos (CuP181)	55
		Staniu 99,90	45
	CIF	50% Cu-40% Sn-8% P-2% Si	Cupru fosforos (86% Cu-14% P) – CuP14
Staniu 99,90			43
Siliciu metalic			2
25% Ag-25% Cu -20% Zn-1,5% P -8,5% Sn		Ag 156 SR EN ISO 17672:2010	50
		Cupru fosforos (CuP180)	25
		Cupru-Staniu (1)	25
80% Cu-15% Sn-3% Si-2% P		Cupru fosforos (CuP180)	82
		Staniu 99,90	15
		Siliciu metalic	3
RAV		54% Cu-43% Sn-3% P	Cupru fosforos (CuP180)
	Staniu 99,90		40
	50% Cu-47% Sn-3% P	Cupru fosforos (CuP180)	52
		Staniu 99,90	48
	55% Cu-38% Sn-3% Ag-4% P	Cupru fosforos (CuP283)	60
		Staniu 99,90	40
	49% Cu-38% Sn-9% Ag-4% P	Cupru fosforos (CuP286)	60
		Staniu 99,90	40
	92% Cu-6% P-2% Si	Cupru fosforos (CuP181)	98
		Siliciu metalic	2
	89% Cu-6% P-5% Si	Cupru fosforos (CuP181)	95
		Siliciu metalic	5
	85% Cu-5% P-10% Si	Cupru fosforos (CuP181)	90
		Siliciu metalic	10
	80% Cu-5% P-15% Si	Cupru fosforos (CuP181)	85
		Siliciu metalic	15
75% Cu-5% P-20% Si	Cupru fosforos (CuP181)	80	
	Siliciu metalic	20	

La topirea RAV a precursorilor de tip Ag-Cu-Zn-P-Sn au rezultat pierderi de zinc, prin evaporare, fapt ce a determinat înlocuirea acestui procedeu cu topirea în cuptor CIF sub strat de zgură și argon.

Reglarea friabilității aliajelor experimentale s-a făcut cu ajutorul unui material de tip Cu-P-Si, elaborat în acest scop, pe baza cunoștințelor referitoare la influența conținutului de siliciu asupra fragilității bronzurilor [Trușculescu, 2009] [Saban, 2009]. Reducerea pierderilor prin oxidare a elementelor de aliere, pentru procedeele în cuptor cu flacără și CIF, s-a făcut cu un fondant cu compoziția mineralogică de : 25%Na₂O(sub formă de sodă calcinată Na₂CO₃)+65%SiO₂+10NaCl [Moise, 1972]. Temperatura de topire a fondantului este de cca. 800°C iar consumul este de 1,5% din greutatea încărcăturii. Acest fondant a avut rezultate nesatisfăcătoare din punctul de vedere al consumului în elemente de aliere.

3.2 Procedee proprii de obținere a precursorilor din brichete topite

Precursorii pulverulenți, cu granule pline, se realizează prin măcinarea mecanică a unor brichete turnate, special proiectate ca formă și mărime, funcție de morile disponibile.

Obținerea brichetelor turnate s-a realizat prin turnarea aliajelor în forme refractare, conform rețetelor experimentale prezentate în tabelul 3.4.

3.2.1 Realizarea standurilor de topire și turnare

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

A. Pentru obținerea aliajelor de precursori, materiile prime au fost topite în cuptorul cu flacără, s-a utilizat cuptorul (Figura 3.1), alcătuit din următoarele elemente componente:

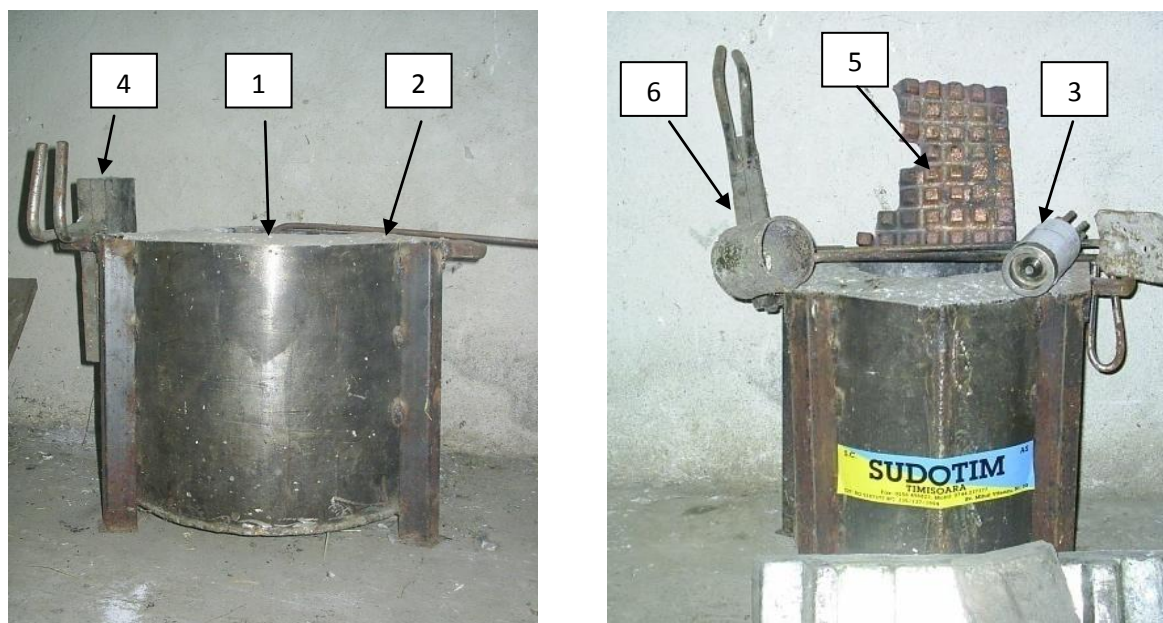


Figura 3.1. Stand de topire a încărcăturii cu flacără de gaze și aer comprimat.
1 - creuzetul cuptorului; 2 - carcasă izolatoare; 3 - arzător cu gaz petrolier lichefiat;
4 - forma de turnare; 5 – brichete turnate; 6 - oală de turnare.

❖ creuzetul cuptorului (1), din material ceramic, cu caracter bazic, înglobat într-o carcasă izolatoare (2), constituită dintr-un suport de oțel și un izolator din alumină calcinată, rigidizate cu beton refractor;

❖ un arzător cu gaz petrolier lichefiat (3), cu două căi de alimentare, una cu gaz la presiunea de lichefiere, și una de răcire cu apă la max. 40 °C. Alimentarea cu aer comprimat uscat a arzătorului s-a realizat cu ajutorul unui dispozitiv de reglare a presiunii și a debitului în funcție de prescripțiile referitoare la caracterul oxidant, neutru sau carburant al flăcării;

❖ forma de turnare (4), cu matrice metalică sau din amestec aluminos sinterizat cu silicat de sodiu lichid. Formele de turnare au fost protejate la interior cu o vopsea grafitică, care în timpul etapei de preîncălzire în vederea turnării, este uscată la 250°C timp de 10 min;

❖ turnarea topiturii, în formele preîncălzite la 450±50°C, s-a făcut cu o oală de turnare metalică (6). Oala de turnare a fost preîncălzită simultan cu formele de turnare la aceeași temperatură.

Dezbaterea brichetelor turnate și extragerea acestora din forme se face la solidificarea acestora, iar răcirea lor s-a făcut rapid în gheață carbonică sau apă rece, pentru tensionarea și creșterea friabilității semifabricatului rezultat. Răcirea este urmată de o uscare a acestora în cuptor, timp de 1 oră la temperatura de 250°C. Durata de uscare este variabilă și dependentă de conținutul de hidrogen difuzibil, prescris în aliaj înainte de măcinare.

Standul pentru topirea în CIF a aliajelor activante chimic este realizat dintr-o oală de grafit (1), un inductor (2) confecționat dintr-o țevă de cupru, un generator de curenți de înaltă frecvență (3), o instalație de răcire cu apă (4) și o butelie de argon, dotată cu reductor și suflai de protecție (Figura 3.2).

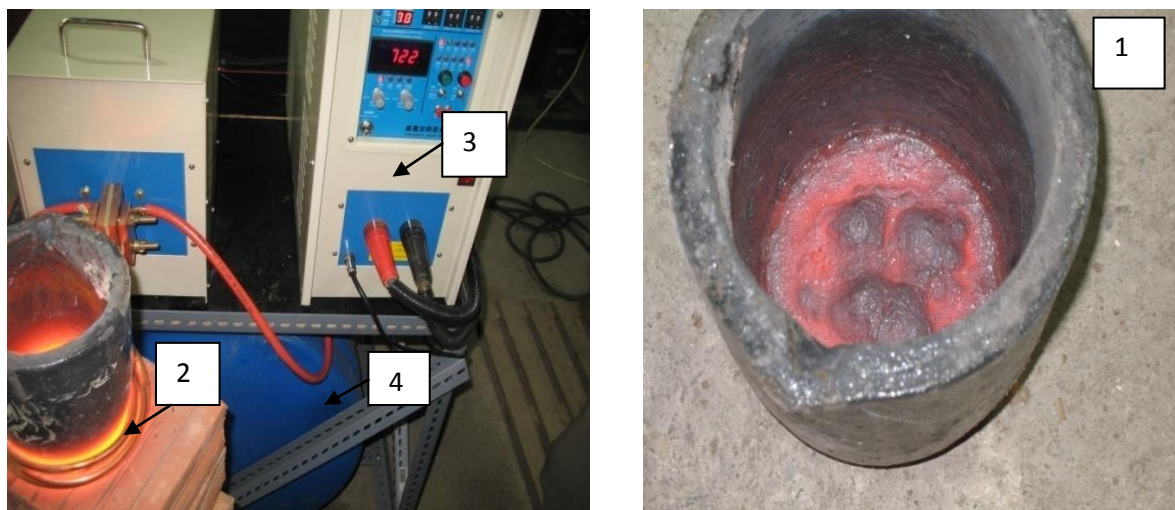


Fig.3.2. Stand de topire în CIF.

1 - oală de grafit; 2 - inductor; 3 - un generator de curenți de înaltă frecvență;
4 - instalație de răcire cu apă.

B. Pentru realizarea precursorilor de înaltă puritate s-a utilizat instalația de topire cu arc electric în vid, în atmosferă controlată (RAV), din dotarea laboratorului ERAMET [ERAMET, 2008], alcătuită dintr-un generator de curent și o pompă de vid, montate în batiul instalației (1), pe care sunt poziționate tabloul de comandă (2), camera de lucru cu atmosferă controlată (argon) (3) și platoul de topire din cupru răcit forțat cu apă (4). Răcirea instalației se face cu sistem închis, utilizând apă la o presiune de 3MPa și la o temperatură de max. 40°C (Figura 3.3).

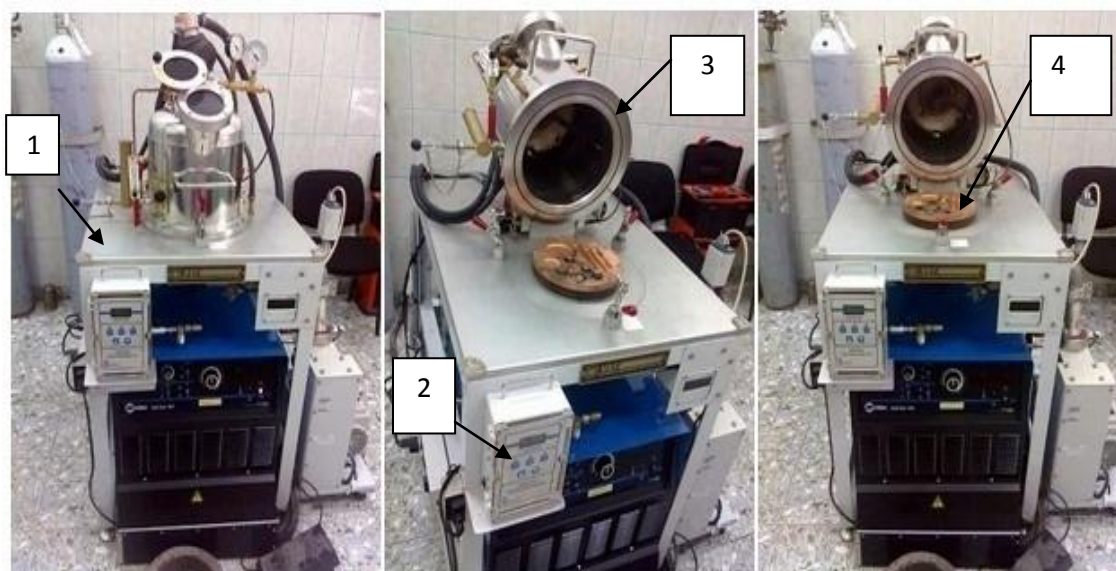


Figura 3.3. Instalația de retopire cu arc în vid MRF ABJ 900.
 1 - batiul instalației; 2 - tabloul de comandă; 3 - camera de lucru în vid;
 4 - platoul de topire.

3.2.2 Realizarea precursorilor din brichete topite

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 greutateii specifice, pentru formarea rapidă a unei băi topite de cupru care să înglobeze elementele cu tendință crescută de vaporizare (Zn).

Materiile prime, stabilite conform rețetelor optimizate (tabelul 3.4), au fost dozate în șarje de 2 kg pentru topirea în CF și CIF, și de 25g/alveolă pentru topirea RAV. Înainte de introducerea în incinta de topire, acestea au fost uscate la temperaturi cuprinse între 200--500°C, pentru eliminarea excesului de umiditate.

Rezultatele obținute în procesul de optimizare a rețetelor de produs, prin utilizarea fondantului pe bază de sodă calcinată [Moise, 1972], au fost necorespunzătoare și au impus înlocuirea acestuia. Studiile proprii efectuate [Brevet, 2012c] [Brevet, 2012d] au evidențiat posibilitatea de folosire a unor fondanți de tip fluoro-boro-criolitic, cu posibilități de reglare a temperaturii de topire și a activității chimice, prin adaosuri de alumină calcinată și/sau cloroborati.

Parametrii tehnologici de obținere a precursorilor selectați pe criteriile de eficiență maximă a consumurilor de elemente de aliere și de fluiditate bună a topiturilor rezultate (tabelul 3.5) au fost optimizați în urma efectuării de șarje pilot topite în cuptoare și analizării acestora după turnarea în forme metalice.

La topirea în CF și CIF, consumul de fondanți a variat între 15-20%. Temperatura de omogenizare prin fierbere, măsurată cu piometrul optic pe zgură, a fost cuprinsă în intervalul de 880—780°C. Timpul de omogenizare prin fierbere s-a stabilit la max. 2 minute, durată determinată din condiția de pierdere minimă a elementelor de aliere prin evaporare.

Tabelul 3.5. Parametrii tehnologici pentru metodele CF+CIF.

Tip aliaj	Procedeu de topire/ caracter căptușeală	Încărcătură	Fondant	Ordinea component	Natura formei 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

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 (Figura 3.4) (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 3.6).



Figura 3.4. Cupru fosforos și siliciu metalic utilizate pentru realizarea șarjelor experimentale.

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)+ 0,5g Siliciu metalic
89% Cu-6% P-5% Si	23,75g Cupru fosforos (CuP181)+ 1,25g Siliciu 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

Topirea încărcăturii de materii prime prin procedeul RAV s-a realizat în trei etape (Figura 3.5):

- ❖ curățirea, uscarea și dozarea încărcăturii în alveolele platoului (1);
- ❖ pregătirea incintei de topire prin vidare și purjare cu gaz protector (argon);
- ❖ topirea cu arcul electric (în mediu de argon de puritate 5.2) a materiilor prime pregătite în etapa 1, și de extragere a brichetelor rezultate.

Brichetele realizate în condițiile precizate mai sus sunt prezentate în figura 3.6.



Figura 3.5. Platou de topire.



Figura 3.6. Brichete turnate realizate din aliaje activante chimic.

3.2.3 Caracterizarea precursorilor din brichete topite

Compoziția chimică a precursorilor realizați în instalațiile CF și CIF s-a previzionat prin calcul, pe baza participării în încărcăturile șarjelor a materiilor prime constitutive și a compoziției elementale a acestora (tabelul 3.7). Aceasta răspunde cerințelor de elaborare a sistemelor de depunere din învelișul vergelelor pentru brazare, a straturilor cu proprietăți bune de difuzie, de dezoxidare și de creștere a rezistenței la rupere prin forfecare, a zonelor învecinate suprafețelor de separație metal de bază-metal de adaos.

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

Validarea compoziției chimice s-a realizat prin cântărirea precursorilor obținuți și compararea rezultatelor cu încărcătura șarjelor. Abaterile astfel constatate se înscriu într-un ecart de $\pm 1,5\%$.

Compoziția chimică previzionată pentru precursorii obținuți prin procedeul RAV este prezentată în tabelul 3.8.

Validarea rezultatelor s-a efectuat prin cântărire cu ajutorul balanței analitice KERN, având încadrarea metrologică în clasa 1. Soluția atestă faptul că în timpul procesului metalurgic, pierderile

prin vaporizare și oxidare sunt foarte mici, de cca. 0,1%, și de aceea masele eșantioanelor realizate sunt practic similare cu ale încărcăturii metalice.

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

Fosforul adăugat în aliajele metalelor neferoase îmbunătățește fluiditatea și prelucrabilitatea prin turnare a topiturii, dezoxidează baia metalică (cu formare de P_2O_5) și ameliorează caracteristicile mecanice prin curățirea limitelor de grăunțe. Excesul de fosfor determină scăderea conductivității electrice.

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 alumina alfa. Suprafețele lustruite au fost atacate prin imersare 3 minute în reactiv metalografic cu următoarea rețetă: 2gFeCl₃, 5mlHCl, 30mlH₂O, 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 redate 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 α bogată în cupru cu oxizi fini	Nu se observă	3.8
49%Cu-38%Sn-9%Ag-4%P	Soluție solidă α bogată în cupru și particule cu oxizi uniform distribuiți	Nu se observă	3.9
80%Cu-15%Sn-3%Si-2%P	Soluție solidă α bogată în cupru și particule cu oxizi uniform distribuiți	Nu se observă	3.10
50%Cu-45%Sn-5%P	Soluție solidă α bogată în cupru cu oxizi fini	Nu se observă	3.11
50%Cu-50%Sn.	Soluție solidă α bogată în cupru cu oxizi fini	Nu se observă	3.12

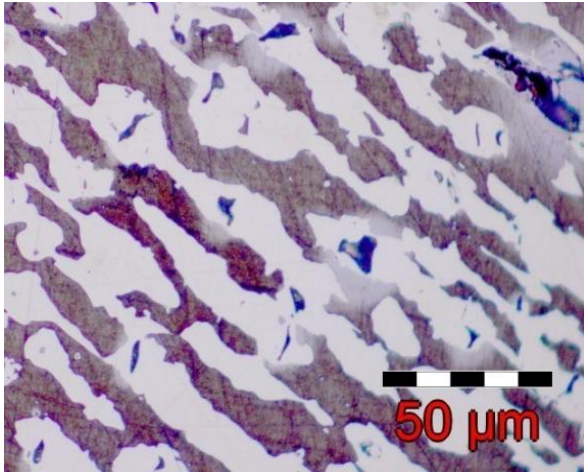


Figura 3.7. Microstructura aliajului bifazic 50%Cu-47%Sn-3%P turnat. Mărire 500x.

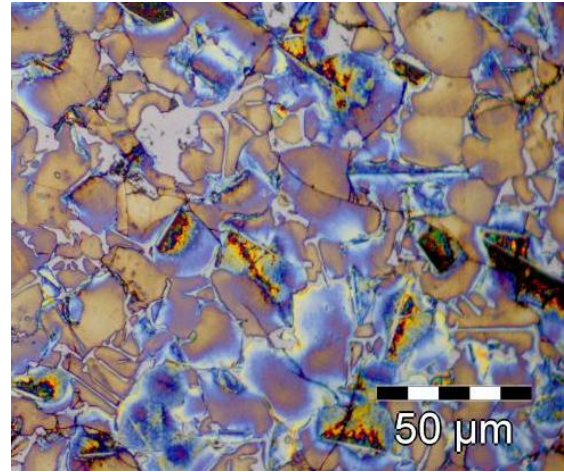


Figura 3.8. Microstructura aliajului 85%Cu-5%P-10%Si turnat. Mărire 500x.

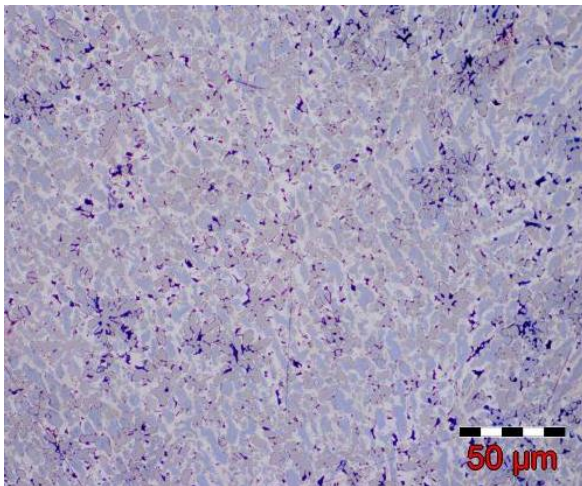


Figura 3.9. Microstructura aliajului bifazic 49%Cu-38%Sn-9%Ag-4%P. Mărire 500x.



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

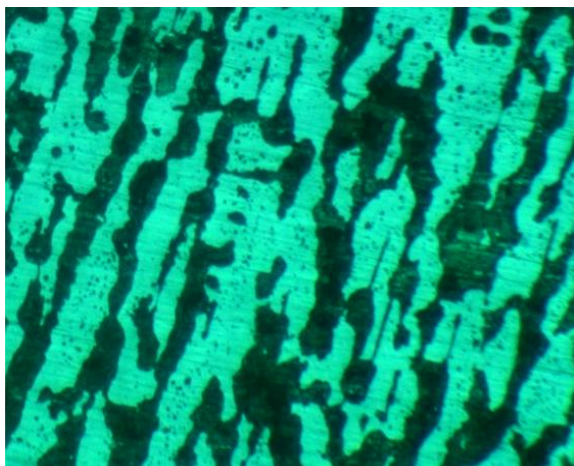


Figura 3.11. Microstructura aliajului bifazic 50%Cu-45%Sn-5%P. Mărire 500x.

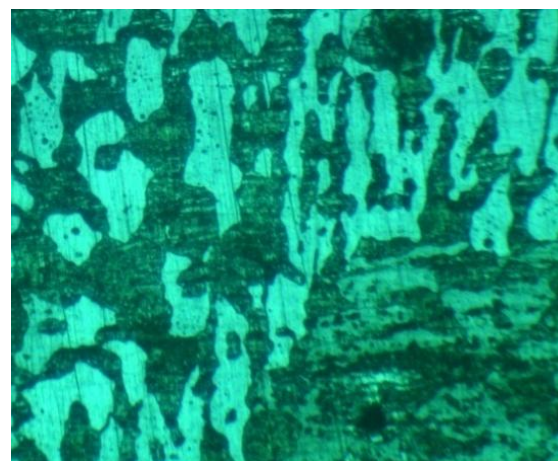


Figura 3.12. Microstructura aliaj 50%Cu-50%Sn. Mărire 500x.

Determinarea durtății aliajelor reprezentative s-a efectuat prin metoda Vickers conform SR EN ISO 6507-1:2006 [SR 6507, 2006], pe suprafețele secționare și atacate cu reactiv metalografic, prin efectuarea a 5 măsurări cu indentificare HV0,1 (forța de apăsare 0,1N și timpul de acționare a forței 15sec) (tabelul 3.10). Încercările de duritate au fost executate din zona superioară spre baza probei, cu pas constant de 3mm.

Tabelul 3.10. Valori măsurate ale microdurtății HV0,1 a aliajelor reprezentative.

Compoziție probă	Zona de măsurare	Valori punctuale, HV0,1	Media	*ΔHV 0,1%
50%Cu-47%Sn-3%P	Faza α	438,401,406,430,415	418,0	9
	Faza μ	385,334,374,410,380	376,6	19
85%Cu-5%P-10%Si	Secțiune	294,294,279,280,292	287,8	6
49%Cu-38%Sn-9%Ag-4%P	Secțiune	303,292,293,299,312	299,8	7
80%Cu-15%Sn-3%Si-2%P	Secțiune	325,363,348,334,322	338,4	12
50%Cu-45%Sn-5%P	Secțiune	208,207,197,196,203	202,2	6
50%Cu-50%Sn	Secțiune	410,433,426,430,431	426,0	6

*ΔHV0,1 - Estimator de durificare locală, a fost determinat cu relația:

$$\Delta HV0,1 = [(HV0,1_{max} - HV0,1_{min}) / HV0,1_{max}] \cdot 100[\%] \quad (3.4)$$

în care: -HV0,1max. este duritatea maximă într-o zonă,

-HV0,1min. este duritatea minimă în aceeași zonă.

Analiza datelor din tabelele 3.9 și 3.10 coroborată cu figurile 3.7, 3.8, 3.9, 3.10, 3.11,3.12 evidențiază următoarele :

✓ structurile decelate sunt specifice aliajelor de cupru, turnate în forme ce asigură viteze mari de răcire și orientarea dendritelor pe direcția gradientului de răcire, fapt favorizant pentru procesele de mărunțire și măcinare a brichetelor. Excepție fac aliajele elaborate prin procedeul RAV care prezintă structuri globulare, cu limite ale grăunților curate și bine determinate, ce conferă structurii turnate o tendință redusă spre friabilitate;

✓ lipsa defectelor și dispersia uniformă a incluziunilor de oxizi de cupru, validează procedeele de obținere a aliajelor activante chimic;

✓ valorile de microduritate, determinate prin metoda Vickers, confirmă aspectul microstructurilor metalografice, cu tendința de durificare. De interes pentru extinderea aplicabilității noilor aliaje la realizarea de materiale antifricțiune sunt precursorii de tipul 50%Cu-47%Sn-3%P, 50%Cu-50%Sn cu durități medii de cca. 420 HV0,1;

✓ valorile relativ mici ale estimatorilor de durificare locală, ΔHV0,1=6...19%<50%, arată o tendință redusă spre rupere fragilă, deci o friabilitate scăzută;

✓ constanța relativă a valorilor de duritate și distribuția uniformă a constituenților microstructurali validează timpii de omogenizare prin fierbere la elaborarea aliajelor activante chimic.

3.3. Soluțiile proprii de măcinare a precursorilor

Aliajele activante chimic sunt elemente constitutive ale învelișurilor dezoxidante a noii generații de vergele pentru brazare cu randament ridicat. Acestea sunt introduse în masa de învelire sub formă de pulberi nanometrice obținute dintr-un singur aliaj sau din combinații de pulberi omogenizate și aliate mecanic. Experimentările efectuate pentru caracterizarea aliajelor brichetate au evidențiat, în majoritatea cazurilor, caracteristici și tendințe reduse de generare și propagare a fisurilor în matricea precursorilor, exprimate prin factorul fragilizant al microstructurii metalografice, fapt ce impune analiza fractografică a pieselor degradate sub sarcină. Rezultatele examinărilor în

direcția menționată pot crea premise de îmbunătățire a friabilității aliajelor prin eventuale tratamente termo-mecanice sau inducerea de defecte ce pot favoriza efecte de spargere la măcinare.

3.3.1 Examinări pe probele de precursori sub formă de brichete turnate

În scopul aprecierii comportării la măcinare, probele de precursori sub formă de brichete turnate au fost rupte aleatoriu și examinate microscopic pe suprafața de rupere (tabelul 3.11).

Tabelul 3.11. Forța de rupere la compresiune.

Tip aliaj	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
Forța[KN]	13,2	12,5	35,2	38,6	13,9	15,8

Ruperea s-a făcut prin comprimare pe o mașină universală de încercare la întindere - compresiune, dotată cu un platou profilat, în așa fel încât tensiunile dezvoltate în brichetele turnate să fie triaxiale (Figura 3.13), pe zonele de rupere 1-6 din schiță (Figura 3.14).

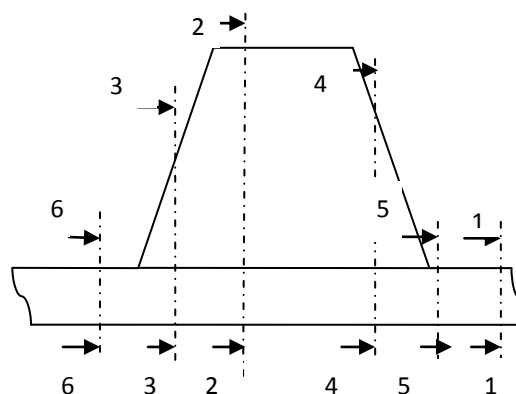


Figura 3.13. Brichete fragmentate

Figura 3.14. Brichetă. Secțiuni cercetate.

Granulele rezultate au fost analizate vizual și microscopic pe microscopul optic Carl Zeiss Jena în scopul stabilirii amorselor de fisură și al mecanismului de propagare a acestora. Rezultatele examinării vizuale sunt prezentate în tabelul 3.12 și figurile 3.15, 3.16, 3.17, 3.18, 3.19, 3.20.

Tabelul 3.12. Rezultatele examinărilor macroscopice.

Marcaj probă	Examinare macroscopică. Imperfecțiuni	Nr.fig.
50%Cu-47%Sn-3%P	Se observă imperfecțiuni de turnare de tip sufluri uniforme repartizate pe toată suprafața secțiunii transversale	3.15
85%Cu-5%P-10%Si	Se observă imperfecțiuni de turnare de tip sufluri uniforme repartizate pe toată suprafața secțiunii transversale	3.16
49%Cu-38%Sn-9%Ag-4%P	Se observă imperfecțiuni de turnare de tip sufluri sferoidale localizate la baza probei	3.17
80%Cu-15%Sn-3%Si-2%P	Se observă imperfecțiuni de turnare de tip sufluri sferoidale localizate la baza probei	3.18
50%Cu-45%Sn-5%P	Se observă imperfecțiuni de turnare de tip sufluri sferoidale localizate la baza probei	3.19
50%Cu-50%Sn	Se observă imperfecțiuni de turnare de tip sufluri sferoidale localizate la baza probei	3.20



Figura 3.15. Zona de rupere 1.

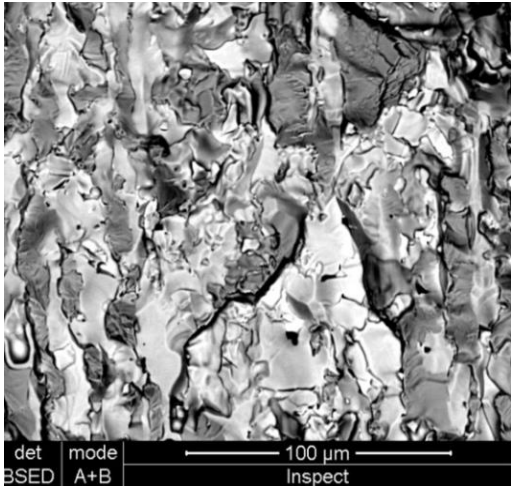


Figura 3.16. Zona de rupere 2.

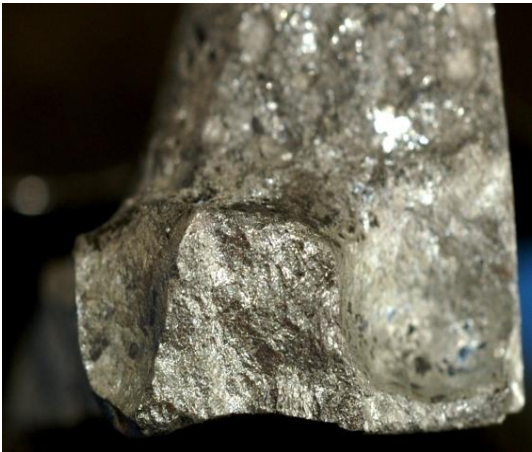


Figura 3.17. Zona de rupere 3.

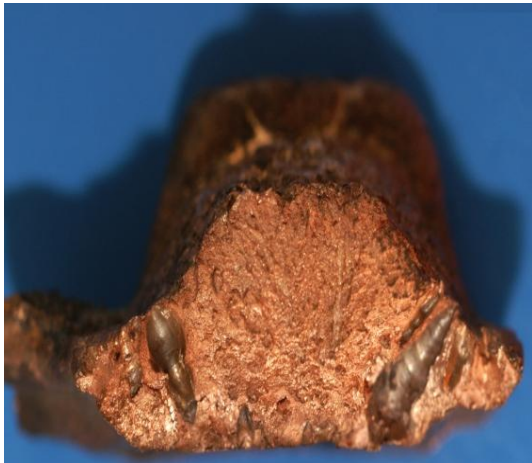


Figura 3.18. Zona de rupere 4.



Figura 3.19. Zona de rupere 5.



Figura 3.20. Zona de rupere 6.

Analiza factografică a evidențiat ruperi fragile pentru aliajele 50%Cu-47%Sn-3%P; 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 fapt favorizant pentru măcinarea acestora în mori cu bile [Cojocaru, 2009]. Amorsarea fisurilor s-a făcut din defecte de material. Excepție face materialul 85%Cu-5%P-10%Si care s-a fracturat după o deformare plastică de cca. 10%, ce a fost urmată de amorsarea fisurilor din defectele de material și propagarea acestora pe direcția de creștere a grăunților cristalini.

În scopul reducerii timpilor de măcinare, prin creșterea friabilității precursorilor, aceștia au fost supuși unor tratamente termice secvențiale [BinchiciuE, 2014c].

În prima etapă, precursorii au fost încălziți la 200°C și menținuți la această temperatură 0,5 ore. Răcirea brichetelor s-a făcut rapid, în apă la temperatura de 10°C. Precursorii astfel obținuți au fost testați sclerometric și vizual. Incercările sclerometrice au evidențiat valori ale durității de 260 ± 5 HB. Examinarea vizuală, cu o lupă 5x, a scos în relief o fisură de tip dendritic.

După testare precursorii au fost încălziți în continuare la 300°C și menținuți la această temperatură 0,5 ore. Răcirea s-a făcut în apă cu temperatura de 10°C. Testarea fragilității a evidențiat o menținere a nivelului de fragilitate observat la tratamentul aplicat la 200°C. Experimentul a fost continuat cu încălzirea precursorilor la temperatura de 400°C timp de 0,5 ore. După răcire, examinările sclerometrice au scos în evidență o creștere a durității cu cca. 20 HB, de la 260HB la 280HB, și apariția unei grile de fisuri interdendritice (Figura 3.21).



Figura 3.21. Precursor fragilizat, tratat termic la 400°C.



Figura 3.22. Precursor chimic.

Aplicarea tratamentului termic de fragilizare a precursorilor la 400°C timp de 0,5 ore și răcire în apă produce fragilizarea acestora prin inițierea și generarea de fisuri de tip pânză de păianjen.

Brichetele turnate sensibilizate prin șoc termic au fost mărunțite prin comprimare până la dimensiuni de sub 10 mm, între bacurile unei prese hidraulice, pentru a fi compatibili cu procesul de măcinare în mori cu bile (Figura 3.22).

3.3.2 Procesul de măcinare a sorturilor nanometrice

Studiile efectuate asupra posibilităților de obținere de brichete, prin turnare sau sinterizare [Auger, 2008] [Cavdar, 2008] [Egan, 2008] [Erol, 2008] [Mascarenhas, 2008] în condiții industriale, a pulberilor cu granule compacte, [Vida, 1999] [Vida, 2003] [Sontea, 1999] fără pori sau incluziuni nemetalice [Saban, 2007], au evidențiat oportuna metoda de mărunțire prin concasare, urmată de o măcinare în mori cu bile [Cojocaru, 2009]. Raportul dimensiunilor medii ale particulelor de pulbere,

determinată de valoarea anterioară și respectiv ulterioară măcinării, poartă numele de grad de măcinare.

Regimul de funcționare a morilor cu bile este determinat de viteza de rotație a morii, în strânsă corelație cu gradul de încărcare al acesteia și valoarea coeficientului de frecare dintre încărcătură și peretele interior al morii. Morile cu bile funcționează eficient în cazul în care turația lor se menține în limitele 0,60-0,80 din turația critică n_{critic} , valoarea limită a turației, de la care se produce antrenarea totală a încărcăturii în mișcarea de rotație a morii.

Un anumit grad de încărcare a morii, asociat cu o valoare determinată a forțelor de frecare, ce se manifestă între încărcătură și pereți, determină, la variația turației, modificarea regimului de funcționare a morii. Astfel, pentru $n < n_{critic}$, regimurile de funcționare eficiente a morilor cu bile sunt:

- regim de rostogolire, caracterizat prin $n \approx 0,6 n_{critic}$
- regim de cădere liberă, la care $n \approx (0,75 - 0,80) n_{critic}$

La turații ale morii de $0,75 n_{critic}$, valoarea optimă a masei corpurilor de măcinat reprezintă 1,7-1,9 kg/l din volumul morii. Diametrul maxim al corpurilor de măcinat (d), trebuie să se încadreze în limitele $d \leq \frac{D}{18} \dots \frac{D}{24}$, unde D este diametrul interior al tamburului morii. Intensitatea fragmentării crește odată cu scăderea diametrului corpurilor de măcinat, până în momentul în care efectul acțiunii fiecărui corp de măcinat rămâne suficient pentru a asigura dezintegrarea particulelor supuse măcinării sau distrugerea integrității suprafețelor acestora [Cojocaru, 2009].

Cantitatea de material supusă măcinării trebuie să fie astfel aleasă, încât, după începerea operației, volumul rezultat să nu depășească volumul spațiilor dintre corpurile de măcinat. În caz contrar, volumul de material aflat în aceste spații se va măcina mult mai lent. Concomitent se înregistrează o scădere generală a intensității procesului de măcinare, generată de micșorarea volumului liber al tamburului morii și, prin aceasta, frânarea căderii libere a corpurilor de măcinat. Raportul dintre masa corpurilor de măcinat și cea a materialului supus măcinării se alege în limitele 2,5-3, dar, în cazul unei măcinări intense, acest raport poate crește, atingând valori de 6-12 sau chiar mai mult. În cazul în care densitatea materialului din care sunt executate corpurile de măcinat este apropiată de cea a materialului supus măcinării, raportul dintre masa corpurilor de măcinat și cea corespunzătoare materialului supus măcinării se alege în limitele 5-6.

Coeficientul de umplere ϕ a morilor nu trebuie să depășească valoarea de 0,4-0,5, deoarece, la valori mai mari, corpurile de măcinat se cionesc între ele, își pierd energia și nu asigură o fragmentare eficientă a materialului supus măcinării. Pentru valori ale coeficientului de încărcare $\phi < 0,4-0,5$ se înregistrează de asemenea o scădere considerabilă a eficienței măcinării.

Timpu de măcinare variază de la câteva ore la câteva zile. Pentru a reduce uzarea pereților tamburului morii și impurificarea, cu spărturi provenite din acestea, a materialului supus măcinării, se utilizează căptușeli din materiale rezistente la uzare: oțeluri manganoase, aliaje dure etc.

Analiza datelor din tabelul 3.11 coroborate cu rezultatele examinărilor sclerometrice (tabelul 3.10) a evidențiat necesitatea de măcinare a fracțiilor obținute din precursorii 50%Cu-47%Sn-3%P; 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; 85%Cu-5%P-10%Si în două etape, într-o moară planetară cu capacitate mare de dezvoltare a efectelor de fărâmițare prin impact (Figura 3.23).

În etapa de măcinare în regim de cădere liberă se realizează ecrusarea măcinișului și mărunțirea particulelor până la dimensiunile prestabilite. În etapa regimului de măcinare prin rostogolire, se obține forma rotunjită a granulelor prin efectul de uzare a granulelor în mișcarea relativă de rostogolire a acestora (Figura 3.24).

Pentru procesul de măcinare al brichetelor s-a utilizat o moară planetară MP4/SINTEROM, cu turație variabilă în intervalul 1000-12000rot/min, cu patru cuiburi, cu volumul unui cuib de 0,51 (tabelul 3.13).



Figura 3.23. Moară planetară cu încărcătură în cuib.

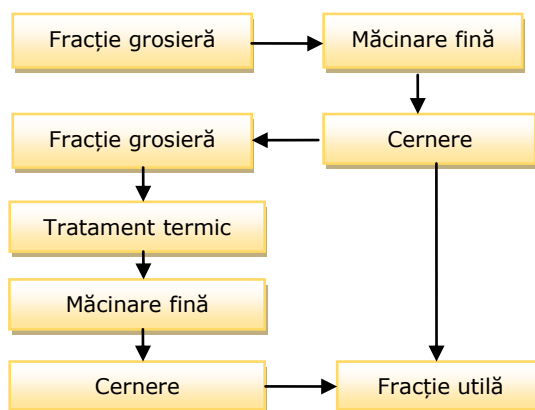


Figura 3.24. Flux tehnologic de obținere a pulberilor activante chimic.

Tabelul 3.13 . Parametrii tehnologici la măcinare.

Aliaj/Marcaj	Coef. umplere [%]	Turație cuib [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	

Încărcătura fiecărui cuib, compusă din 50% corpuri de măcinare și 50% materiale de măcinat, a fost de 500 g pentru fiecare din aliajele 50%Cu-47%Sn-3%P; 50%Cu-45%Sn-5%P; 50%Cu-50%Sn; 85%Cu-5%P-10%Si. Din considerente de friabilitate redusă a aliajelor 80%Cu-15%Sn-3%Si-2%P și 49%Cu-38%Sn-9%Ag-4%P încărcătura cuibului a fost de 300 g, în participații egale corpuri de măcinat-măciniș. Aprecierea regimului de măcinare s-a făcut pe baza zgomotului produs de încărcăturile cuiburilor în timpul rotației acestora. La diminuarea bruscă și instantanee a zgomotului s-a considerat inițierea regimului de măcinare prin rostogolire. Variația turației s-a făcut continuu până la obținerea regimului optim, în intervalul de 1000-7000 rot/min.

Cântărirea sortului util s-a făcut din 10 în 10 ore pentru prima grupă de aliaje. Pentru aliajele 80%Cu-15%Sn-3%Si-2%P și 49%Cu-38%Sn-9%Ag-4%P cântărirea sortului util s-a făcut din 20 în 20 de ore. În faza finală a măcinării cântărirea sortului s-a realizat din oră în oră. Sortul util s-a separat de restul măcinișului prin sitare, s-a cântărit și s-a introdus din nou în cuib. În final, granulele cu friabilitate redusă au fost considerate rebut. Coeficientul de scoatere s-a calculat prin raportul dintre sortul util și total măciniș.

Cernerea măcinișului s-a realizat pe o sită vibratoare, dotată cu două site, cu ochiuri de 0,3 mm și cu ochiuri de 0,05 mm. Sorturile de 0,3 mm sunt utilizate pentru obținerea aliajelor mecanice

prin combinarea de aliaje individuale, și măcinare în comun, iar sorturile nanometrice sunt folosite în rețelele maselor de învelire ale vergelelor de brazare. Decontaminarea pulberilor de rezidurile de uzură ale corpurilor de măcinare și a cuiburilor, confecționate din oțeluri de scule, s-a făcut cu ajutorul unui magnet.

Histogramele de măcinare a aliajelor cu friabilitate ridicată sunt prezentate în figura 3.25 iar a celor cu friabilitate medie în Figura 3.26.

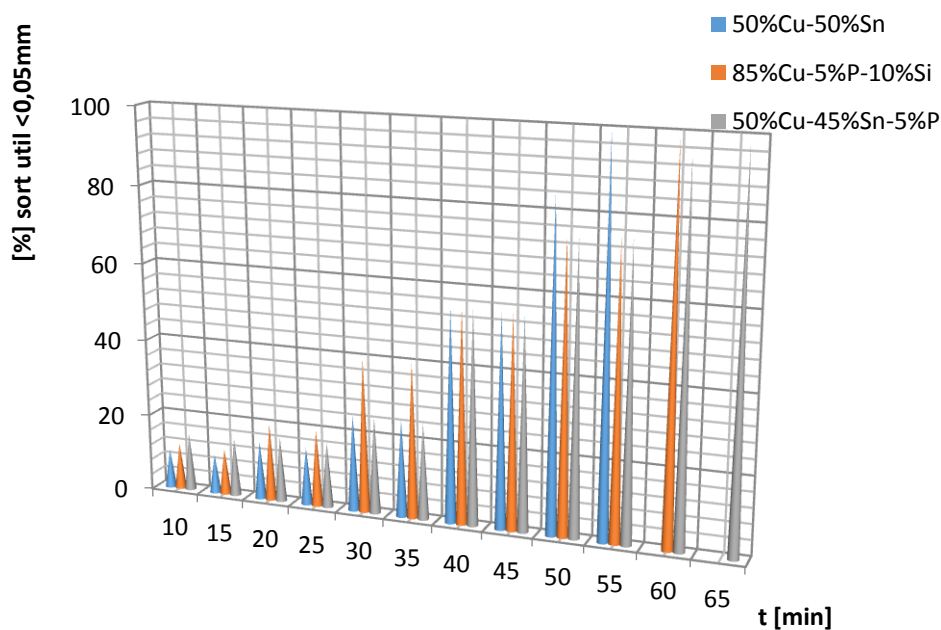


Figura 3.25. Histogramele de măcinare a aliajelor cu friabilitate ridicată.

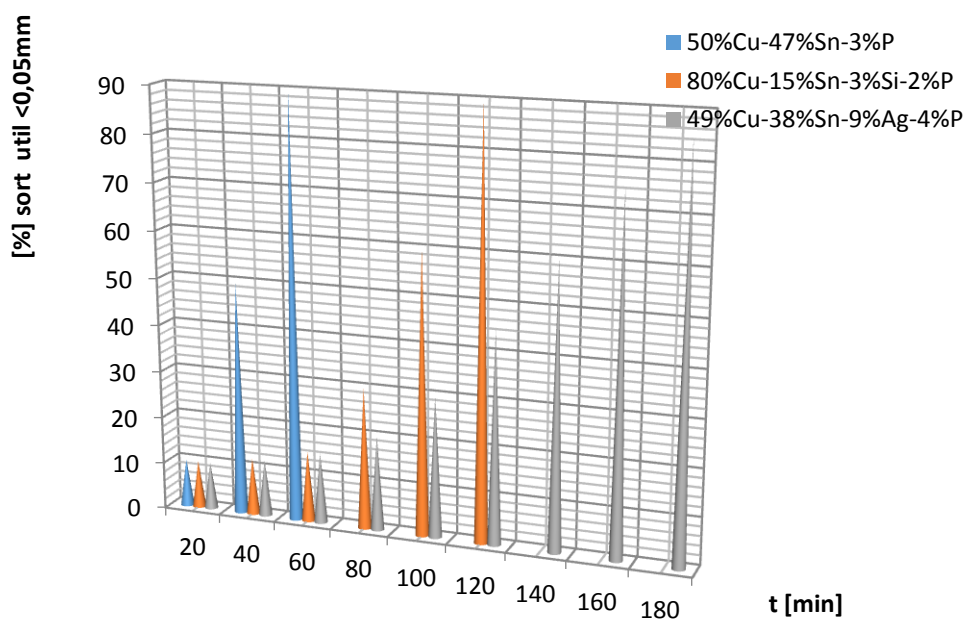


Figura 3.26. Histogramele de măcinare a aliajelor cu friabilitate medie.

Trendul ușor crescător al histogramelor, în prima parte a procesului, se explică prin fenomene de uzare a particulelor în contact, la rotirea cuiurilor datorate unor coeficienți realiv mici de frecare la rostogolire. Predominantă în această perioadă este ecruisarea intensă a particulelor. In faza de măcinare prin cădere liberă, datorită ecruisării, friabilitatea particulelor crește, iar măcinarea se face prin fisurație, fapt ce provoacă fragmentarea granulelor.

Analiza diagramelor de măcinare a evidențiat o comportare eficientă la măcinarea în mori planetare a aliajelor 50%Cu-47%Sn-3%P; 80%Cu-15%Sn-3%Si-2%P; 50%Cu-45%Sn-5%P; 50%Cu-50%Sn; 85%Cu-5%P-10%Si.

3.3.3 Obținerea pulberilor aliate mecanic sau din materiale cu friabilitate redusă

In practica curentă a fabricației materialelor de sudare și conexe, pulberile aliate mecanic sau cele cu proprietăți de plasticitate ridicată, din dotarea învelișurilor, se obțin prin ecruisarea prealabilă a materialului de măcinat. Procedeele de realizare constau în:

- mărunțirea aliajelor elaborate sub formă de sârme trase tare, pe o mașină specializată în obținerea de alice de sablare, și măcinarea fragmentelor obținute pe mori cu bile până la obținerea sorturilor prestabilite (Fig.3.5);
- prelucrarea prin așchiere a precursorilor turnați în semifabricate și măcinarea șpanului conform cu prescripțiile fișelor de asimilare a materialului pulverulent (Figura 3.27).



Figura 3.27. Șpan de măcinat.



Figura 3.28. Incărcătură de șpan în cuib.

In scopul reducerii impurificării pulberilor din aliajele activante chimic, sârmele debitate sau șpanul sunt decapate și uscate înainte de măcinare. Parametrii de proces a măcinării și fluxul tehnologic de obținere a pulberilor aliate mecanic sau din materiale pre-ecruisate sunt similari cu cei prezentați în Figura 3.24 și tabelul 3.13. Histogramele procesului de măcinare a precursorilor din sârmă Ag156 SR EN ISO 17672:2010 [SR 17672, 2010] (Figura3.29) și ale procesului de obținere prin aliere mecanică a pulberilor de tipul amestecului mecanic Ag156+50%Cu-48%Sn-2%Si (Figura 3.30), evidențiază comportarea la măcinare a materialelor preecruisate și timpul optim de prealiere în scopul unei bune omogenități a maselor de învelire a vergelelor pentru brazare.

Măcinarea sârmelor din Ag 156, Φ 2mm, debitate la lungimea de 5 mm, s-a făcut pe moara planetară descrisă mai sus. Incărcătura unui cuib a fost de 500 g distribuită în părți egale între corpurile de măcinat și măciniș. Sortul de obținut este cel de max. 0,3 mm. Dozarea componentilor din constituția pulberilor aliate mecanic s-a făcut conform cu prescripțiile de obținere a VIAg40SnR [CBI, 2016].

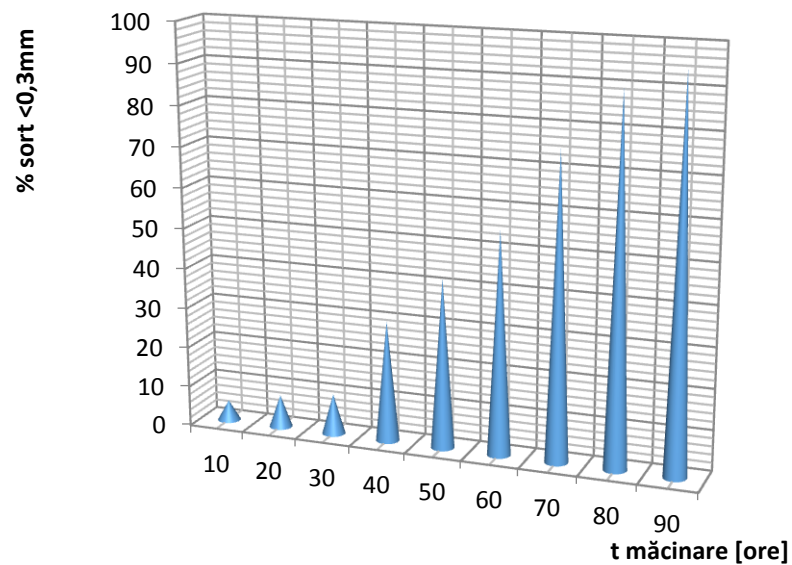


Figura 3.29. Histograma de măcinare Ag156.

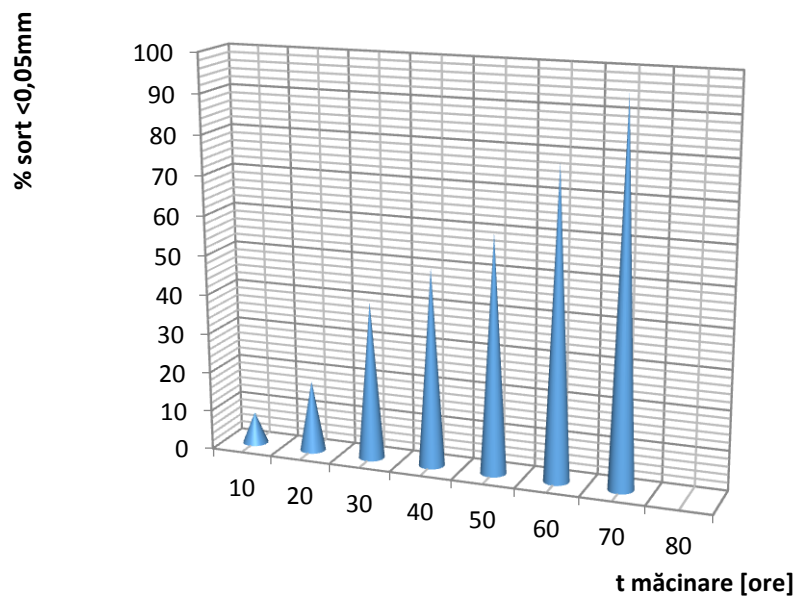


Figura 3.30. Histograma de aliere mecanică.

Procesul de obținere a amestecului mecanic, mai sus menționat, a fost însoțit de măcinarea sorturilor de max. 0,3 mm până la obținerea de pulberi nanometrice aliate mecanic [Menapace, 2008]. În scopul obținerii unor granule cu suprafețe curate, cu capacitate mare de liere, în procesul de aliere mecanică s-a utilizat ca decapant un flux fluoro-boric de tip FH10 conform SR EN 1045:1999 [SR 1045, 1999]. Având în vedere domeniul de utilizare a pulberii, fluxul nu a fost îndepărtat din măciniș după mărunțire. Protecția la sprâncălzire și oxidare a măcinișului s-a realizat prin

menținerea, cu ajutorul unor pauze de răcire, a temperaturii de măcinare sub 365°C, măsurată la exteriorul cuiburilor. Aceasta este temperatura de început a modificării culorii măcinișului.

În aceste condiții nu s-au înregistrat suprapresiuni în cuiburile de măcinare, iar pericolul de explozie a fost redus.

Aliura crescătoare a curbei de măcinare-aliere se explică prin faptul că sorturile de aliat de max. 0,3 mm, caracterizate prin friabilități diferite, se omogenizează la măcinare-aliere mecanică și se compensează în privința gradului de fragmentare, fenomene ce au ca rezultat o soluție solidă cu proprietăți proprii de friabilitate.

3.4. Caracterizarea tehnologică a pulberilor

Utilizarea pulberilor din aliaje activante chimic și metalurgic, la realizarea maselor de învelire ale vergelelor pentru brazare, impune ca acestea să fie compatibile, din punct de vedere tehnologic, cu procesele de dozare masică, omogenizare și extrudare a amestecului compozit al învelișului pe vergele.

Uscarea și calcinarea materialelor de sudare și brazare este un proces ce se desfășoară prin evaporarea lichidelor și migrarea vaporilor din înveliș în mediul ambiant. Calcinarea se face prin încălzire și menținere a vergelelor conform cu un ciclu termic stabilit experimental, ce depinde de porozitatea pulberilor și de coeficientul de dilatare volumică a acestora.

Densitatea aparentă ρ_a , definită prin masa unității de volum a pulberii liber vărsate, conform SR EN 3923-1:2010 [SR 3923, 2010], se utilizează la alegerea omogenizatorului și la stabilirea volumului de pulberi ce pot fi omogenizate în utilajul ales. Densitatea aparentă este strâns legată de dimensiunile particulelor și de rugozitatea suprafețelor [Cojocaru, 2009].

Pulberile măcinate în mori planetare, în două etape, sunt de formă globulară cu rugozitatea suprafețelor similară cu cele obținute prin erodare mecanică. Astfel, densitatea aparentă este apropiată de cea în stare tasată ρ_t .

Densitatea în stare tasată reprezintă masa raportată la unitatea de volum a unei pulberi dintr-un recipient care a fost tasată în condițiile specificate de normativul SR EN ISO 3953:2011 [SR 3953, 2011] (Figura 3.31). Aceasta este utilizată pentru porționarea masei de învelire în instalația de brichetare a calupilor cu care se alimentează linia de extrudare. Din punctul de vedere al modului de depozitare a pulberilor cu densitate mare în stare tasată, în recipienti standard din domeniul de fabricație a materialelor de adaos, pot apărea unele probleme, deoarece în prezența gazelor aderente la granule și sub acțiunea greutății proprii se produc efecte de pietrificare a pulberii (Figura 3.32).



Figura 3.31. Dispozitiv de măsurare.



Figura 3.32. Pulberi pietrificate din sortul 0,05 mm.

Valorile determinate experimental pe pulberi din sorturile nano-metrice sunt prezentate în tabelul 3.14.

Tabelul 3.14. Densitatea determinată experimental.

Marcaj	1	2	3	4	5	6
ρ_a [g/cm ³]	4,7	3,8	5,6	4,1	4,1	5,2
ρ_t [g/cm ³]	6,1	4,8	6,8	5,2	5,1	6,3

Densitățile pulberilor ρ_a și ρ_t influențează coeficientul de învelire a vergelelor pentru brazare și compatibilitate cu procesul de omogenizare a amestecului mecanic, alcătuit din flux dezoxidant și precursori activanți generatori a straturilor tampon [VERAG,2004] [Brevet, 2012a] [Brevet, 2013] [CBI, 2016]. Analiza datelor anterioare și caracteristicile materialelor constitutive ale fluxurilor dezoxidante evidențiază diferențe relativ mari între densitățile în amestec, fapt ce poate provoca distribuții neuniforme ale pulberilor din materiale activante chimic în masa de învelire și deci variații ale proprietăților de aderență ale startului tampon.

Coeficientul de învelire a vergelelor pentru brazare este influențat și de comportarea elasto-plastică a pulberilor sub sarcinile dezvoltate de presa de extruziune la depunerea învelișurilor pe vergele. Aprecierea compresibilității unei pulberi se determină cu ajutorul curbei de presabilitate în care se prezintă variația densității comprimatului în funcție de presiunea de compactizare (SR EN ISO 3927 :2011) [SR 3927, 2011] [Cojocaru, 2009]. În cazul de față prezintă interes comportarea pulberilor, marcate 1-6 tabelul 3.13, la presiuni de extrudare ale vergelelor învelite pentru brazare cuprinse între 5 și 30 MPa.

Determinarea compresibilității pulberilor în testare s-a făcut cu ajutorul preseii de brichetat, din dotarea liniei de fabricație a electrozilor înveliți, adaptată la cerințele SR EN ISO 3927:2011 [SR 3927, 2011]. Curbele de presabilitate evidențiază comportări elasto-plastice, C_p , la valori ale presiunii de compactizare de până la 15 MPa (Figura 3.33 a, b).

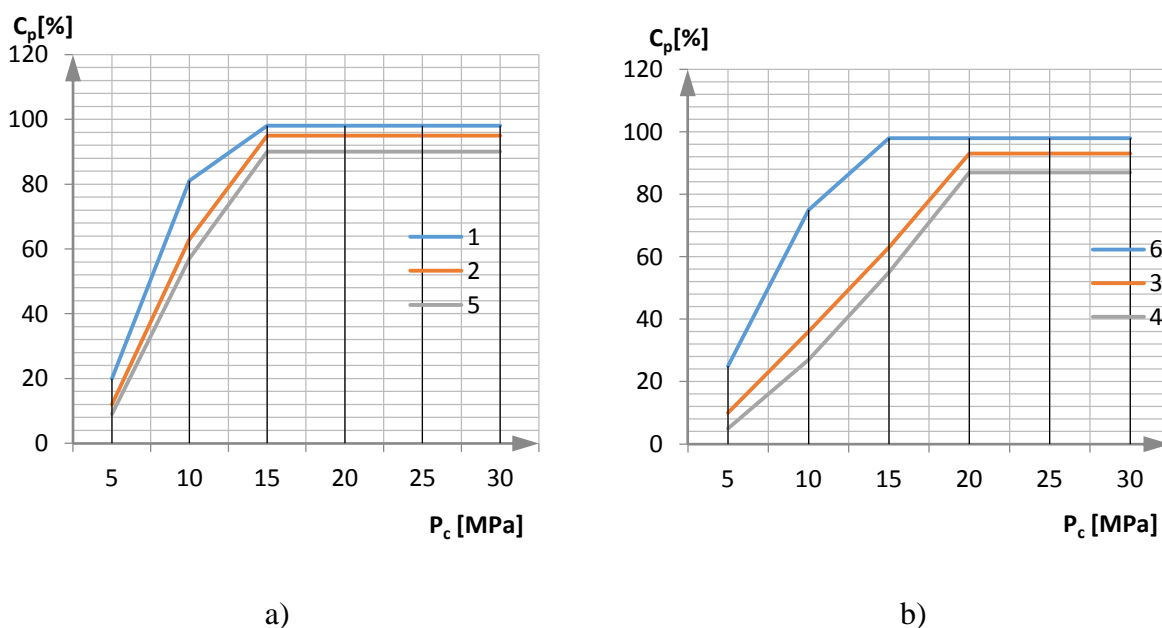


Figura 3.33. Curbele de presabilitate. P_c – presiune de compactizare; $C_p = \rho_p / \rho_m$ – compactitatea; ρ_p – densitatea materialelor; ρ_m – densitatea materialelor.

În scopul asigurării unui compromis tehnic între variația coeficientului de învelire cu efecte asupra gradului de dezoxidare și a proprietăților stratului tampon, respectiv a porozității învelișului, cu influențe asupra procesului de uscare, este recomandat ca fabricarea vergelelor să se facă în intervalul comportării elastoplastice a pulberilor.

Variațiile bruște de presiune, la finalul de extrudare a învelișului pe vergea și începerea procesului pentru vergeaua următoare, pot influența în mod nedorit coeficienții de învelire și porozitatea învelișului în zone relativ mici, ce nu influențează calitatea produsului.

3.5. Obținerea precursorilor pulverulenți

Procedeul de obținere a pulberilor metalice, cu proprietăți de îmbunătățire a caracteristicilor tehnologice la brazare și de rezistență a îmbinărilor realizate, este de tip secvențial și constă în:

- elaborarea rețetelor de produs a materialelor de utilizat în constituția învelișului din alcătuirea vergelelor de brazare, pe baza cunoștințelor privind influența elementelor de aliere asupra proceselor de brazare și a proprietăților fizico-chimice ale depunerilor. În această etapă se proiectează compoziția elementară a pulberii, structura granulometrică și morfologia granulelor;
- experimentarea rețetelor de laborator. În această etapă se realizează tehnologiile de fabricație și investigații asupra performanțelor obținabile. Rezultatele obținute se folosesc pentru definitivarea procedeelor de obținere a pulberilor activante chimic, a documentației tehnice de asimilare a produselor, a procedurilor de inspecție și înregistrare a datelor (Figura 3.34, 3.35);
- realizarea și caracterizarea lotului prototip constă în validarea, pe baza rezultatelor obținute la încercările de caracterizare a produselor, procedurilor de fabricație și evaluarea calității. Pe parcursul derulării etapelor mai sus menționate, s-au constatat următoarele:
 - ✓ dozarea componentelor, în rețetele precursorilor, este obligatoriu corelată cu compoziția chimică reală a materiilor prime, cu precizia instrumentelor de măsurare și cu pierderile din procesul de obținere, care se vor compensa (tabelul 3.4);
 - ✓ variațiile mari ale parametrilor de obținere a brichetelor pot determina modificări semnificative ale caracteristicilor fizico-chimice a acestora, ce influențează friabilitatea lor și implicit scopul urmărit, de realizare prin măcinare a materialelor pulverulente;
 - ✓ alegerea incorectă a materialelor din constituția cuiburilor și a corpurilor de măcinare poate provoca contaminarea ireversibilă a precursorilor, fără posibilitatea de decontaminare;
 - ✓ variațiile de temperatură și umiditate a spațiilor în care se execută măcinarea influențează semnificativ durata de măcinare;
 - ✓ supraîncălzirea la măcinare sau alegerea incorectă a parametrilor de proces poate provoca aprinderea și explozia morii;
 - ✓ creșterea capacității de aliere mecanică a granulelor de pulberi se poate realiza prin adaosuri de materiale dezoxidante;
 - ✓ este nerecomandată curățirea pulberilor cu materiale lichide, în mod deosebit a nanopulberilor, deoarece apar probleme la uscarea acestora și implicit în faza de omogenizare, când se produc aglomerări datorită conținutului mare de lichid;
 - ✓ depozitarea pulberilor cu densități mari, în stare tasată, este recomandat să se facă în recipiente atipice producției de materiale pentru sudare și brazare, cu raportul înălțime/lățime sub unitar, pentru a evita alierea mecanică sub sarcină a acestora și respectiv pietrificarea lor;
 - ✓ depozitarea pulberilor, în incinta de producție a vergelelor învelite printru brazare, este de evitat deoarece se pot degrada prin corodare cu vaporii halogenurilor rezultați la extrudare și uscare calcinare.

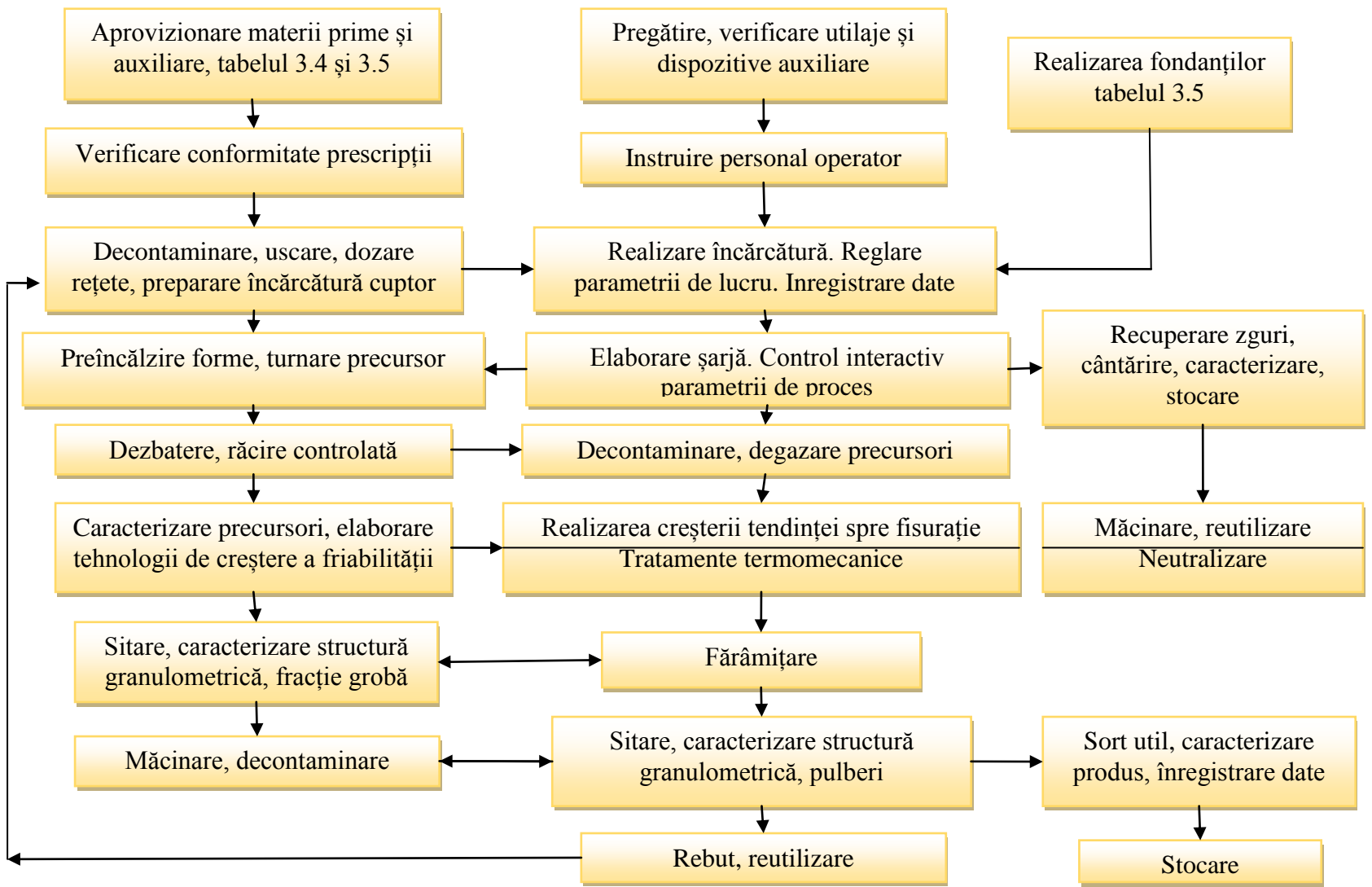


Figura 3.34. Flux tehnologic de obținere a pulberii din precursori turnați.

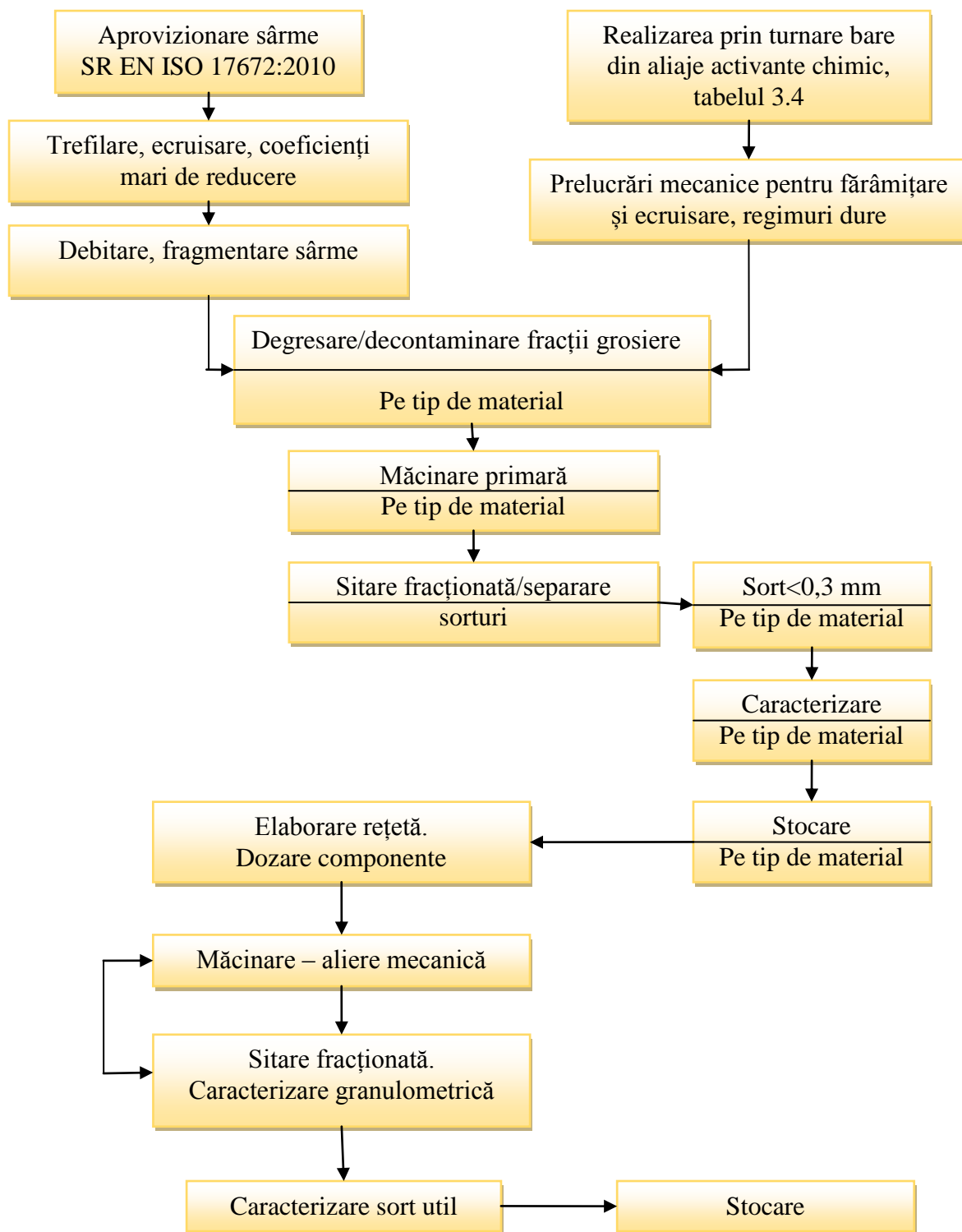


Figura 3.35. Flux tehnologic de obținere a pulberilor aliate mecanic din precursori cu friabilitate redusă.

Concluzii

Cercetările proprii efectuate s-au finalizat cu următoarele rezultate:

- au fost realizate 9 rețete de aliaje de tip precursori utilizând trei tipuri de agregate tehnologice: instalația CIF, cuptor cu flacără CF și instalația de topire cu arc electric în vid în atmosferă controlată (RAV), pentru care au fost proiectate regimurile tehnologice de obținere a acestora; Validarea compoziției chimice s-a realizat prin cântărirea precursorilor obținuți și compararea rezultatelor cu încărcătura șarjelor, abaterile astfel constatate fiind înscrise într-un ecart de $\pm 1,5\%$;
- din fiecare șarjă de aliaje au fost turnate probe sub formă de brichete sau butoni, ale căror caracteristici mecanice și microstructurale au fost analizate în vederea stabilirii gradului de friabilitate și compresibilitate, rezultând următoarele concluzii:
 - ❖ microstructurile șarjelor elaborate în instalațiile CF și CIF sunt specifice aliajelor de cupru, turnate în forme cu viteze mari de răcire, caracterizate de orientarea dendritelor pe direcția gradientului fluxului termic, fapt care favorizează procesul de mărunțire și măcinare a brichetelor turnate;
 - ❖ aliajele elaborate prin procedeul RAV prezintă structuri globulare, cu limite ale grăunților curate și bine determinate, ce conferă structurii turnate o tendință redusă spre friabilitate; lipsa defectelor și dispersia uniformă a incluziunilor de oxizi de cupru validează procedeele de obținere a aliajelor activante chimic;
 - ❖ valorile de microduritate, determinate prin metoda Vickers, confirmă aspectul microstructurilor metalografice, cu tendința de durificare. Valorile relativ mici ale estimatorilor de durificare locală, $\Delta HV_{0,1} = 6...19\% < 50\%$ arată o tendință redusă spre rupere fragilă, deci o friabilitate scăzută; constanța relativă a valorilor de duritate și distribuția uniformă a constituenților microstructurali validează timpii de omogenizare prin fierbere la elaborarea aliajelor activante chimic;
 - ❖ aliajele elaborate prezintă interes pentru extinderea aplicabilității la realizarea de materiale antifricțiune (precursorii de tipul 50%Cu-47%Sn-3%P, 50%Cu-50%Sn cu valori medii ale durezzații de cca. 420 HV_{0,1});
- aliajele experimentale au fost aduse în stare pulverulentă, pentru a fi utilizate la obținerea pastei pentru învelirea vergelelor pentru brazare, fiind studiate condițiile de măcinare și evidențiate problemele specifice ale procesului de mărunțire; Analiza factografică a evidențiat ruperi fragile pentru aliajele 50%Cu-47%Sn-3%P; 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 fapt favorizant pentru măcinarea acestora în mori cu bile. Amorsarea fisurilor s-a făcut din defecte de material, cu excepția aliajului 85%Cu-5%P-10%Si care s-a fracturat după o deformare plastică de cca. 10%. Au fost realizate astfel șase produse pulverulente noi și inovative, cu proprietăți prestabilite și un aliaj mecanic cu aplicabilitate imediată în producția noilor generații de materiale pentru brazare;
- în scopul reducerii timpilor de măcinare, s-a urmărit creșterea friabilității precursorilor, prin aplicarea unor tratamente termice secvențiale: încălzire la 200°C și menținere 0,5 ore, urmată de răcire rapidă în apă la temperatura de 10°C; încălzire la 300°C și menținere 0,5 ore; încălzire la 400°C și menținere timp de 0,5 ore urmată de răcire în apă. Precursorii astfel obținuți au fost testați sclerometric și vizual, fiind evidențiate valori ale durezzații de: 260 ± 5HB după prima etapă de tratament și 280HB după ultima etapă de tratament, ceea ce a determinat apariția unor efecte de fisurare interdendritice care favorizează măcinarea mai rapidă;
- s-a întocmit o bază de date a aliajelor activante chimic, ce conține 16 rețete optimizate de produs și parametrii tehnologici de obținere ale acestora și s-a pus la punct o metodă de organizare, dotare și structurare a liniilor de fabricație a prealiajelor cu proprietăți prestabilite.

4. REALIZAREA VERGELELOR ÎNVELITE ACTIVANTE CHIMIC PENTRU BRAZARE

Teza de doctorat abordează tematica proiectării și realizării unor materiale speciale pentru brazare de tip vergele nude sau vergele învelite (aliaje din sistemul Cu-Ag-Sn-Si cu adaosuri de precursori), cu aplicabilitate în diferite domenii industriale.

Obiectivul urmărit este obținerea unei noi clase de vergele învelite pentru brazare, cu randament ridicat și costuri rezonabile, prin introducerea în înveliș a unor materiale activante chimic, cu rol de adjutanți metalici și/sau catalizatori de proces.

Pentru atingerea obiectivului propus au fost efectuate următoarele activități de cercetare și proiectare:

- proiectarea și experimentarea rețetelor de produs ale noii generații de materiale pentru brazare;
- realizarea și implementarea în producție a procedeelelor de fabricație a noilor produse;
- promovarea rezultatelor și implementarea în producția curentă.

Soluțiile de obținere a vergelelor învelite pentru brazare, cu randament ridicat, sunt detaliate în brevetele RO125835, RO125836 [Brevet, 2012a] [Brevet, 2013]. Analiza informațiilor, furnizate de literatura inovativă [Clad, 2015], evidențiază posibilitatea de exploatare a cunoștințelor acumulate prin aceea că o parte a sistemului de creștere a randamentului de depunere a vergelelor învelite se înlocuiește cu adjutanți metalici și/sau catalizatori de proces, cu rol de îmbunătățire a dezoxidării, de generare de depuneri cu capabilitate ridicată de difuzie și penetrarea rosturilor etc.

Metodologia de cercetare a urmărit procesul de obținere a vergelelor învelite pentru brazare, cu proprietăți ale miezului în conformitate cu (SR EN ISO 17672:2010) [SR 17672, 2010] și înveliș prescris prin (SR EN 1045:1999) [SR 1045, 1999], de tip secvențial. Etapele strategice, stabilite pe principiul utilizării rezultatelor obținute în activitățile precedente, pentru desfășurarea în condiții optimizate a activităților de realizare a procesului tehnologic sunt:

- proiectarea și experimentarea rețetelor și a procedeelelor de obținere a vergelelor experimentale pentru brazare, pe baza studiilor, cercetării aplicative și a testelor preliminare;
- optimizarea procedeelelor de obținere, a modelului funcțional, și a rețetelor de produs, pe criteriul indice cost-calitate acceptat prin necesitățile sociale și standardele de calitate și securitate industrială;
- realizarea, caracterizarea modelului funcțional și a procedeelelor de obținere;
- implementarea rezultatelor în producție și promovarea acestora prin diseminare și comercializare.

Rețetele de produs ale materialelor pentru brazare sunt documente normative prin care se prescriu condițiile tehnice ce definesc: proiectarea matricei metalice a produsului, dozarea și proiectarea structurii mineralogice și compoziția chimică a dezoxidantului, testarea caracteristicilor metalurgice și compoziționale ale aliajului de lipire și calcularea participării masice procentuale a componentelor în produsul finit.

Procedeul de obținere a materialelor pentru brazare este realizat secvențial, prin succesiunea logică a operațiilor și fazelor, cu valori pentru parametrii de proces, prin care materiile prime sunt transformate în produse finite.

Cercetările privind realizarea noii generații de produse au fost jalonate de cerințele actuale din piața de materiale de brazare, având ca obiective creșterea capacității de umectare și reducerea costurilor de fabricație a structurilor brazate în aplicații industriale, precum:

- utilaje frigorifice și gaze tehnice;
- consumabile pentru utilajele de mentenanță a infrastructurii rutiere;
- instalații energetice, schimbătoare de căldură.

La elaborarea rețetei de produs s-au în vedere datele din literatura de specialitate [Eurobraz, 2015] [Binchiciu, 2011b], referitoare la:

- ❖ coeficienții de învelire a vergelelor, definiți prin raportul între diametrul învelișului și diametrul vergelei nude, cuprinși între 1,5 - 2,5;
- ❖ tipul de aliaj, dimensiunile și abaterile limite ale vergelelor. Natura aliajului și a învelișului, de tip adjutant și/sau catalizator (exemplu SR EN ISO 17672:2010) [SR 17672, 2010];
- ❖ activitatea dezoxidantă a învelișului, dată de compoziția chimică și mineralogică a acestuia, stipulată prin SR EN 1045:1999 [SR 1045, 1999], clasificată în 7 clase, pentru lipirea tare a metalelor grele FH și 2 clase pentru lipirea metalelor ușoare FL;
- ❖ gradul de refractaritate a învelișului, caracterizată de temperaturile de topire/solidificare și de vâscozitatea topiturii;
- ❖ solubilitatea zgurilor în apă și capacitatea de neutralizare a acestora.

La elaborarea procedurii de obținere a vergelelor învelite se urmărește ca parametrii de proces să se înscrie în capabilitățile utilajelor din dotare:

- ✓ clasele de precizie ale utilajelor folosite la dozarea și trefilarea vergelelor nude, trebuie să fie superioare prescripțiilor din rețetele de produs;
- ✓ metoda și timpul de omogenizare a amestecurilor mecanice, înveliș pulverulent și masă păstoasă de învelire, trebuie să asigure omogenitatea prescrisă învelișului extrudat;
- ✓ metoda și parametrii de extrudare, a învelișurilor pe vergele, trebuie să permită obținerea raporturilor dintre participarea masică a învelișurilor și a vergelelor nude, care asigură o desfășurare optimă a procedeelor de brazare și uscare-calcinare facilă a produsului;
- ✓ metoda și parametrii de proces a uscării și respectiv a calcinării vergelelor învelite, inclusiv ambalarea produsului, trebuie să asigure încadrarea conținutului de gaze din depuneri în limitele necesare, pentru evitarea fisurării datorate dizolvării de oxigen și/sau hidrogen.

Caracterizarea materialelor de brazare (SR EN ISO 17672:2010) [SR 17672, 2010] se realizează prin asigurarea compoziției chimice de bază a aliajului de brazare și prin limitarea conținutului de elemente fragilizante sau prohibite sub aspectul siguranței și a securității industriale prevăzute prin legislația de mediu. Caracterizarea tehnologică a vergelelor învelite, în domeniul compozițional abordat prin tema de cercetare, se asigură prin:

- ❖ capacitatea de decapare a vergelelor trebuie să permită obținerea unor valori acceptabile ale unghiurilor de umectare pe diferite tipuri de materiale de bază (cupru, alamă, oțeluri aliate cu 2%Cr, oțeluri inoxidabile);
- ❖ capacitatea de realizare a îmbinării brazate cu rezistență mecanică bună, în conformitate cu proiectul de execuție, prin asigurarea umplerii complete a rostului cu metal topit, apreciată prin teste mecanice și analize microstructurale, pentru evidențierea modului de localizare și formare a eventualelor imperfecțiuni de natura celor ce provoacă risc în exploatare;
- ❖ capacitatea de protecție a metalului topit și a zonelor afectate termic în procesul de brazare și modul de detașare sau îndepărtare a zgurilor solidificate.

4.1 Realizarea vergelelor învelite VI_{Ag25SnSiPR}

Unul dintre obiectivele programului de cercetare doctorală a vizat și aspecte tehnico-economice: realizarea, cu costuri rezonabile, a unor vergele învelite pentru brazarea cu randament ridicat a îmbinărilor eterogene, în rost adânc, de tip țevă de oțel în țevă de cupru și țevă de oțel în țevă de alamă, cu proprietăți de depunere, prin topirea dintr-o singură trecere, a două straturi distincte:

- primul strat, denumit tampon, are în conținut cca. 40%Ag și adaosuri de Sn, Si, P, și caracteristici bune de aderență la materialele de bază, prin efectele de dezoxidare pe care le favorizează, combinate cu efecte de difuzie și de fluiditate, ce permit pătrunderea prin capilaritate în rosturi adânci;

- stratul al doilea, strat de umplere a rostului, din aliaj ce conține cca.25%Ag, are domeniul de topire decalat față de primul strat cu circa 50°C, rezultat prin topirea baghetei metalice solide [CBI, 2016].

4.1.1 Elaborarea și realizarea rețetelor optimizate de produs VAg25SnSiPR

Coeficientul de învelire a rețetelor experimentale se alege în intervalul 1,8-1,9 (standard) din considerente de asigurare a necesarului de aliaj cu proprietăți adecvate, prin topirea și participarea învelișului în procesul de brazare, cu depunerea de straturi tampon în rosturi adânci.

În practica curentă, pentru realizarea îmbinărilor eterogene, de tip țeavă în țeavă, între componente de cupru sau alamă cu componente din oțel, solicitate în exploatare la oboseală termomecanică și coroziune în mediu gazos, se recomandă utilizarea unor aliaje de brazare de tipul Ag140, SR EN ISO 17672:2010 [SR 17672, 2010], în cuplu cu fluxuri FH10, SR EN 1045:1999 [SR 1045, 1999]. Soluția propusă, spre experimentare, este de realizare a unor vergele învelite prin extrudarea pe miezul din Ag125, a unor învelișuri speciale, cu capacitate de depunere a unui strat tampon din Ag140, prin alegerea unei combinații de elemente dezoxidante specifice aliajelor de cupru (P) și elemente fluidizante pentru topitura metalică (Sn). Învelișurile recomandate pentru îmbinările mai sus menționate sunt de tipul fluxurilor FH, fluoroborice, cu intervale ale temperaturilor de utilizare de la 550°C până la cca.800°C conform de SR EN 1045:1999 [SR 1045, 1999]. În scopul diminuării valorii temperaturii superioare de activitate a fluxurilor și a încadrării acestora sub temperatura de topire a alamelor, pe baza experienței acumulate până în prezent, s-a propus diminuarea participării masice a oxidului de bor în rețeta de flux din înveliș.

În vederea diminuării conținutului de oxigen și de hidrogen din depuneri, și pentru reglarea valorii temperaturii de activare chimică a fluxului, la elaborarea rețetelor experimentale, s-a avut în vedere soluția din brevetul RO125836 [Brevet, 2013], față de care s-au adus modificări. Astfel, în procesul de fritare a amestecului mecanic omogenizat în noua variantă, s-a introdus 1/3 acid boric + 2/3 borax deshidratat. Elaborarea fritelor, utilizate pentru fabricarea vergelelor învelite pentru brazare cu flacăra a aliajelor de argint, se face prin topire în agregat CIF. Componentele zgurifiante și oxidice sunt dozate conform rețetelor de produs, apoi sunt topite într-un creuzet de zirconiu introdus în creuzet de grafit, răcirea fiind rapidă, de cele mai multe ori în apă. ”Sticlele” minerale obținute sunt măcinate la granulația necesară pentru înveliș [Binchiciu, 2011a]. Reglarea temperaturii de fritare este corelată cu temperaturile de început și sfârșit de topire a învelișului dezoxidant, care, obligatoriu, trebuie să fie mai mici cu cca. 50°C față de limita inferioară a intervalului de topire a aliajului de brazare, dar cu cca. 50°C mai mari decât temperatura de început de solidificare a depunerii, pentru asigurarea unei protecții bune a topiturii și a îmbinării în cursul răcirii. Temperatura de fritare se reglează în funcție de necesități, prin adaosuri de substanțe cu refractabilitate cunoscută.

Efectele de decapare la nivelul suprafețelor materialelor de bază și gradul de plastifiere a masei de învelire se realizează cu ajutorul hidroxidului de potasiu, care se introduce în rețetă sub formă cristalină, stare alotropică, care asigură o bună dizolvare și neutralizare a substanțelor grase.

Principiile, mai sus enunțate, au fost utilizate pentru elaborarea și realizarea unor serii de rețete experimentale (tabelul 4.1), care au fost testate din punctul de vedere al comportării la brazare, al unghiului de umectare și a structurii metalografice a depunerii.

Tabelul 4.1. Rețete experimentale pentru vergele de tip VAg25SnSiPR.

Materii prime și materiale	Participare în produs [%masice]	Constituenți [%masice]
Vergele nude SR EN ISO 17672:2010	49-80%	Ag125; Φ 2x500mm
Flux dezoxidant FH SR EN 1045:1999	50-10% material pulverulent, sort 0,15mm	35% frită borică 26% hidroxid de potasiu 20% frită fluorică 19% liant+plastifiant
Precursori activanți de tip Cu- Sn-P-Si respectiv Ag-Cu-Zn-Sn	1-10% nanopulberi	0-10% [Ag140/ENISO17672:2010] 10-0% [50%Cu-40%Sn-8%P-2%Si]

Compoziția chimică a substanțelor utilizate în procesul de realizare a variantelor experimentale este redată în tabelul 4.2, iar în tabelul 4.3 este prezentată rețeta granulometrică a fritelor participante, în seriile experimentale, conforme cu normele de obținere. Cercetarea influenței mărimii și geometriei particulelor din rețetele granulometrice a evidențiat o creștere a presiunii de extrudare a învelișului pe vergea cu micșorarea diametrului mediu al particulelor cu aspectul colțuros, fapt ce a impus o măcinare autogenă a fritelor în mori cu bile.

Tabelul 4.2. Compoziția chimică a substanțelor utilizate la seriile experimentale.

Substanță	Compoziția chimică [%masice]		
Borax	99,5% Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	max.0,0005% cloruri	max.0,002% sulfati
Acid boric	99,8% H ₃ BO ₃	max.0,0005% cloruri	max.0,001% sulfati
Florură de sodiu	99% NH ₄ Cl	max.0,0005% Fe	max.0,0005% As
Florură de potasiu	99% KF	max.0,002% sulfati	max.0,0005% As

Tabelul 4.3. Rețeta granulometrică a fritelor participante.

Substanță	Participare în rețetă[%]	Sorturi[mm]
Frită borică	35%	0-30
Hidroxid de potasiu	26%	0,2
Frită fluorică	20%	0,10-0,3

S-a constatat, totodată, că nivelul de puritate al materiilor prime poate influența temperatura de fritare și procesul tehnologic de măcinare a fritelor, prin depășirea limitelor de participare a elementelor reziduale.

În urma analizei rezultatelor experimentale, varianta cu performanțe considerate a fi corespunzătoare cerințelor, a fost supusă unor procese de optimizare pe criteriile minimalizării unghiului de umectare și a participării, în total produs, a conținutului de argint. Rețeta optimizată (tabelul 4.4), este protejată prin cerere de brevet [CBI, 2016].

Tabelul 4.4. Rețeta de produs pentru vergele de tip VIAg25SnSiPR.

Materii prime și materiale	Participare în produs [%masice]	Constituenți [%masice]
Vergele nude SR EN ISO 17672:2010	65%	Ag125; Φ 2x500mm
Flux dezoxidant FH SR EN 1045:1999	25% material pulverulent, sort 0,15mm	35% frită borică (1/3acid boric+2/3borax) 26% hidroxid de potasiu 20% frită fluorică 19% liant+plastifiant
Precursori activanți de tip Cu-Sn-P-Si respectiv Ag-Cu-Zn-Sn	10% nanopulberi	6% [Ag140/ENISO17672:2010] 4% [50%Cu-40%Sn-8%P-2%Si]

Analiza parametrilor compoziționali din tabelul 4.4 evidențiază necesitatea de producere, în prealabil, a fritelor din constituția fluxului dezoxidant, respectiv a adaosurilor adjutante din înveliș, fapt ce permite obținerea pulberilor cu sorturile prestabilite și implicit posibilitatea de reglare a rețetei granulometrice a amestecului pulverulent din masa de învelire.

4.1.2 Elaborarea și aplicarea procedurii optim de obținere a vergelelor învelite VIAg25SnSiPR

Experimentările pentru realizarea vergelelor învelite de tip VIAg25SnSiPR, conforme cu rețeta de produs din tabelul 4.4, au fost efectuate pe linia de cercetare a electrozilor înveliți, de tip EP10,Oerlikon (Figura 4.1).



Figura 4.1. Linie de fabricație vergele învelite pentru brazare.

Pentru operațiile de dozare s-a utilizat un cântar cu precizia de ± 20 g, iar pentru malaxare, omogenizare uscată și umedă a masei de învelire s-a utilizat un malaxor de tip Kolergang, cu apăsare prin presare cu role și turbionare, cu două pluguri profilate în spațiu. Operația de brichetare și dozare a calupurilor de masă de înveliș s-a efectuat pe presa hidraulică, ce poate dezvolta valori ale presiunii cuprinse între 5...30 MPa.

Extrudarea învelișului pe vergele nude s-a realizat pe presa de extrudare, care poate dezvolta valori ale presiunii de 5...45 MPa. Presiunea efectivă de extrudare, în condiții de productivitate maximă, pe linia mai sus prezentată, este cuprinsă între 10..15 MPa. Alimentatorul de vergele permite abateri la lungimea acestora de $\pm 0,5$ mm.

Trenul de antrenare a vergelelor nude și duzele de ghidare ale acestora sunt calibrate pe principiul trecerii unei vergele, cu o precizie la diametrul de $+0/-0,08$ mm și lungime de $500+0,5$ mm.

Optimizarea presiunii de lucru se face experimental prin modificarea rețetei granulometrice a constituenților din masa de învelire. În acest scop, s-a procedat la realizarea unor rețete granulometrice, cu variații ale sorturilor constitutive între sorturile nanometrice și sorturile 0,3 mm și respectiv cu variații ale raportului de participare adjutanți/catalizatori.

Variantele prezentate pot fi aplicate în condiții facile de către producătorii de materiale de brazare, ca urmare a adăugării precursorilor adjutanți fabricați în acest scop.

Rezultatele cercetărilor experimentale efectuate în vederea obținerii parametrilor optimi de proces sunt prezentate în sinteză în diagrama din Figura 4.2.

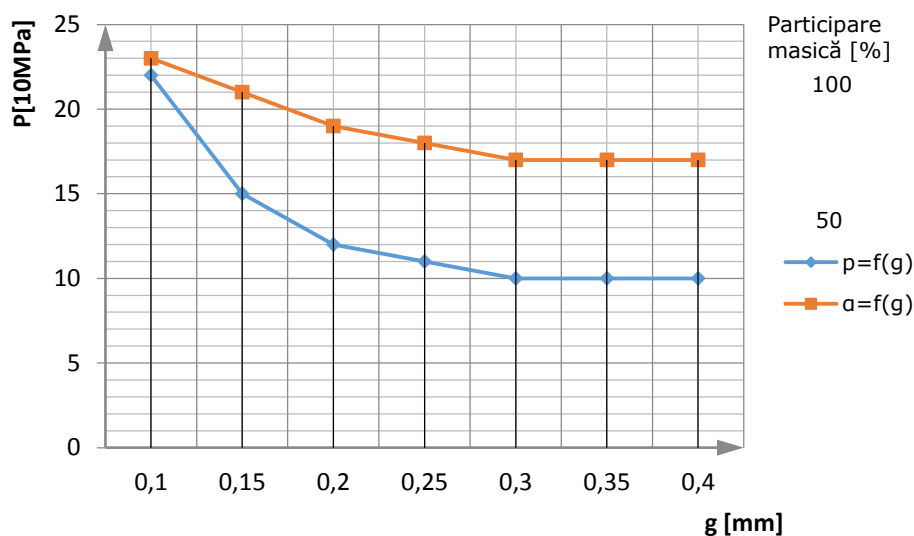


Figura 4.2. Corelarea presiunii de presare(p), a participării masice în raport cu granulația(g), a fluxului dezoxidant $P=f(g)$; $\alpha=f(g)$.

Operațiile de uscare și calcinare a vergelelor învelite se desfășoară, în prima etapă, în atmosfera ambiantă la temperatura de $18...20^{\circ}C$, iar după uscare, în cuptorul static cu ciclu de încălzire - răcire reglabil în timp.

Viteze mari de uscare, datorate eventualilor curenți de aer, provoacă fisuri în masa de învelire și porozități inacceptabile pentru înveliș. Aceste fenomene au o dinamică crescută, odată cu creșterea coeficientului de învelire.

Uscarea, respectiv calcinarea, se consideră finalizate atunci când greutatea unui volum de 10 rame cu materiale de brazare, supus la încălzire-răcire, nu variază semnificativ, diferența acceptată fiind de $\pm 20g$, iar diagrama de calcinare optimizată este redată în figura 4.3.

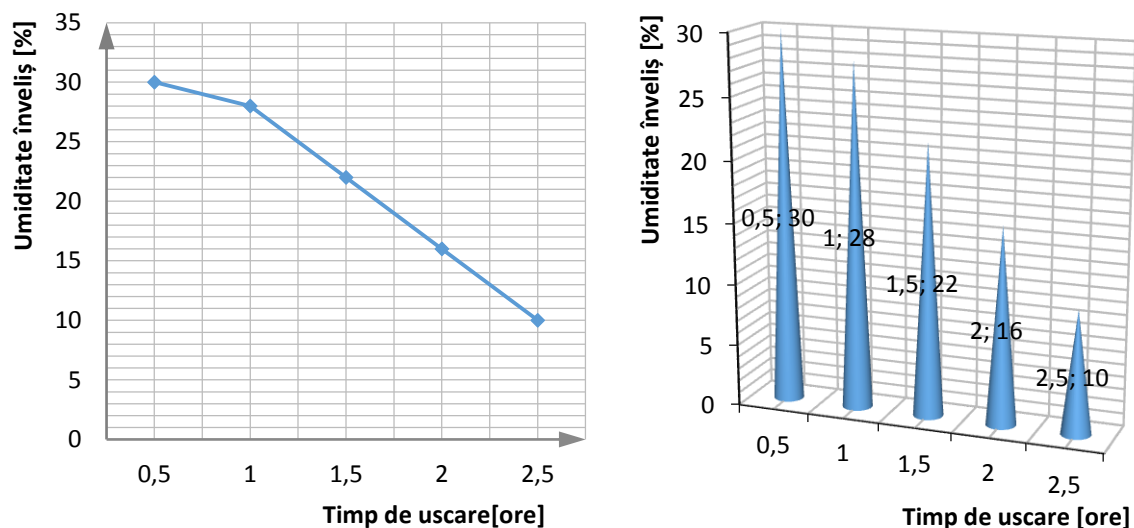


Figura 4.3. Diagrama de uscare-calcinare.

Durata de depozitare pe rame a materialelor de brazare, calcinate, nu modifică nivelul de umiditate a produselor [Brevet, 2013], dar expunerea în mediul ambiant, fără ambalare prealabilă, poate genera absorbția de umiditate.

Parametrii de proces, optimizați pe criteriul cost-calitate, pentru fabricarea vergelelor VIAg25SnSiPR sunt prezentați în tabelul 4.5.

Tabelul 4.5. Parametrii procedurii de fabricație a vergelelor VIAg25SnSiPR.

Parametrii de proces	Valori optimizate
Timp de omogenizare uscată	8 ± 2 min
Timpul de omogenizare umedă	6 ± 2 min
Presiune brichetare	$20 \pm 0,5$ MPa
Presiune extrudare	20 ± 1 MPa
Debit masic vergele	cca. 5,9 kg/oră
Debit masic amestec înveliș	cca. 2,5kg/oră
Viteză bandă preluare vergele învelite	cca. 9kg/oră

S-a constatat că plasticitatea masei păstoase de înveliș și viteza de întărire se poate regla prin adaosuri minore de carboximetil-celuloză(CMC).

Lotul experimental de vergele VIAg25SnSiPR, obținut prin procedeul optimizat pe criteriul indicelui de cost minim, a fost supus testelor și încercărilor specifice în vederea aprecierii indicilor de calitate, în conformitate cu procedura internă.

4.1.3 Caracterizarea vergelelor VIAg25SnSiPR

Prin caracterizarea noilor clase de produse de tip VIAg25SnSiPR se demonstrează capabilitatea de utilizare a acestora pentru realizarea îmbinărilor eterogene, de tip oțel/cupru sau oțel/alamă, în condițiile încadrării proprietăților fizico-chimice în normativele legale în vigoare.

4.1.3.1 Determinarea caracteristicilor fizico-chimice ale depunerilor cu vergele de tip VIAg25SnSiPR

Caracteristicile definitorii pentru aliajele de brazare clasa Ag sunt compoziția chimică și temperaturile orientative de topire, respectiv de solidificare, ale aliajului (prescrise prin SR EN ISO 17672:2010) [SR 17672, 2010]. Din considerente tehnologice și de protecția mediului, conținutul de elemente reziduale [BinchiciuE, 2015] este limitat prin RoHS [ROHS, 2002] și standardele interne ale producătorilor. Conținutul de elemente poluante se limitează la următoarele valori: Cd < 0,1%; Hg < 0,1%; Cr < 0,1%; Pb < 0,1% , iar pentru elementele fragilizante, precum Sb, Fe, Bi, se prescriu valori < 0,3%.

Stibiul formează compuși chimici de tipul Cu_2Sb , care se separă la limita grăunților, generând probleme în procesul de trefilare a sârmelor pentru vergele.

Bismutul, prin formarea de eutectici, ușor fuzibili la limita grăunților, reduce rezistența la rupere a aliajelor de brazare.

Fierul prezent în aliajele de brazare din sistemul Ag-Cu influențează rezistivitatea electrică a acestora, în sensul creșterii semnificative, fapt ce reduce domeniul de aplicabilitate a aliajelor pentru aplicații în electrotehnică.

Caracteristicile fizico-chimice ale depunerilor, realizate cu flacără oxo-acetilenică cu caracter neutru spre carburant, cu vergelele VIAg25SnSiPR, lot de test optimizat (Figura 4.4), s-au determinat pe o probă de metal depus (MD), elementul1 (Figura 4.5).

Au fost realizate 5 straturi succesive, într-un creuzet din grafit (Figura 4.5). Temperatura între straturi a fost de 20°C, iar răcirea s-a făcut în apă la 20°C. În scopul reducerii pericolului de contaminare a MD cu carbon, provenit din creuzetul de grafit, acesta a fost vopsit la interior cu o soluție apoasă de silicat de sodiu lichid și flux dezoxidant FH10. După vopsire creuzetul a fost uscat timp de două ore la temperatura de 150±10°C.

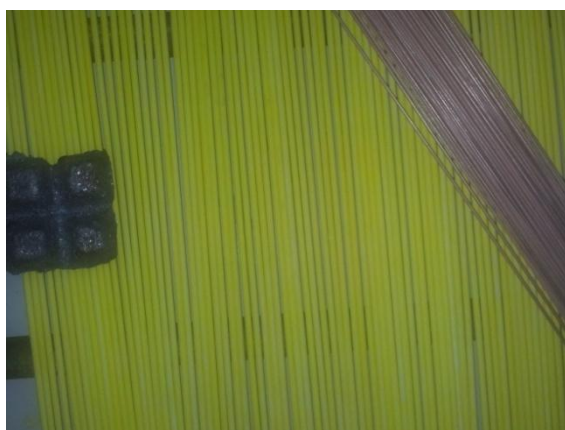


Figura 4.4. Vergele învelite VIAg25SnSiPR, precursori și vergele nude.

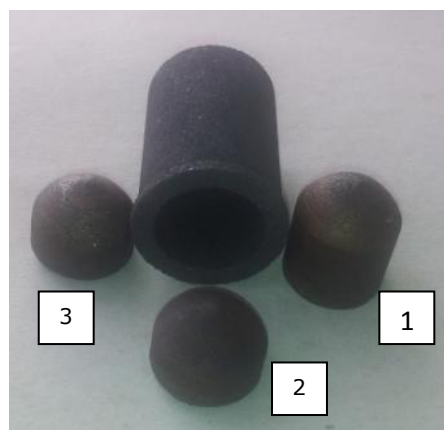


Figura 4.5. Creuzet din grafit și metal depus (MD) cu vergele învelite.

Analiza chimică a metalului depus s-a executat prin metoda spectrală, utilizând spectrometrul de laborator SPECTROMAXx, dotat cu diferite programe de analiză, printre care cel bază cupru și aliaje de cupru, respectiv alame aliate cu argint (Figura 4.6).

Pentru determinarea conținutului de elemente chimice constitutive s-au realizat mostre din metal depus (MD) (Figura 4.7) și pe vergele (MV), iar rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 4.6.



Figura 4.6. Analiza chimică MV și MD.



Figura 4.7. Metal depus (MD) analizat.

Analiza chimică pe MV s-a realizat cu dispozitivul din dotarea spectrometrului. Precizia rezultatelor depinde de modul de pregătire (spălare, polizare și decapare) a materialelor analizate. Repetarea examinărilor se face pe metalul neatacat de o scânteiere anterioară, a MV.

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

Analiza comparativă a datelor din tabelul anterior evidențiază următoarele:

- conținutul elementelor de aliere, determinat pe MV, se încadrează în prescripțiile SR EN ISO 17672:2010 [SR 17672, 2010];
- valorile obținute pe MD pentru Si, P și Sn arată o variație a acestora, în raport cu cele determinate pe vergele, datorată participării precursorilor din înveliș în topitură;
- prezența relativ mică a P în depuneri se explică prin faptul că adaosul de P din înveliș de 0,62% a fost consumat, în timpul încălzirii, pentru dezoxidare;
- creșterea conținutului de Sn arată o probabilă creștere a fluidității;
- creșterea conținutului de Si poate să conducă la creșterea durității și implicit a rezistenței la rupere a MD.

Suma elementelor reziduale interzise prin ROHS [ROHS, 2002] $Cd\ 0,007\% + Hg\ 0,05\% + Cr\ 0,01\% + Pb\ 0,011\% = 0,078\% < 0,35\%$ și suma elementelor fragilizante $Sb\ 0,15\% + Fe\ 0,13\% + Bi\ 0,012\% = 0,292\% < 0,3\%$ demonstrează eficiența procesului tehnologic de realizare a vergelelor învelite experimentale.

Examinarea microstructurală a metalului depus s-a executat pe proba prelevată din metal depus (Figura 4.7) care a fost înglobată în suport de rășină epoxidică, șlefuită, respectiv lustruită

semiautomat [Voiculescu, 2010]. Examinarea prin microscopie optică a vizat detectarea eventualelor imperfecțiuni microstructurale apărute în procesul de obținere a probei din aliaj experimental.

Atacul chimic al epruvetei s-a făcut prin tamponare cu clorură cuprică amoniacală [Voiculescu, 2010]. Metoda de examinare este conformă cu SR EN 12797:2002 [SR 12797, 2002], iar rezultatele sunt prezentate în tabelul 4.7 și figura 4.8.

Tabelul 4.7. Rezultatele examinării metalografice a MD cu VIAg25SnSiPR.

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

Analiza metalografică a MD s-a executat pentru evidențierea constituenților microstructurali și a eventualelor defecte, de tipul microfisurilor. În figura 4.8 se observă structuri bifazice, soluții solide α - deschise la culoare și soluții solide β - închise la culoare. Nu se observă microfisuri sau imperfecțiuni de tipul "boli de hidrogen" și/sau pori de oxigen.

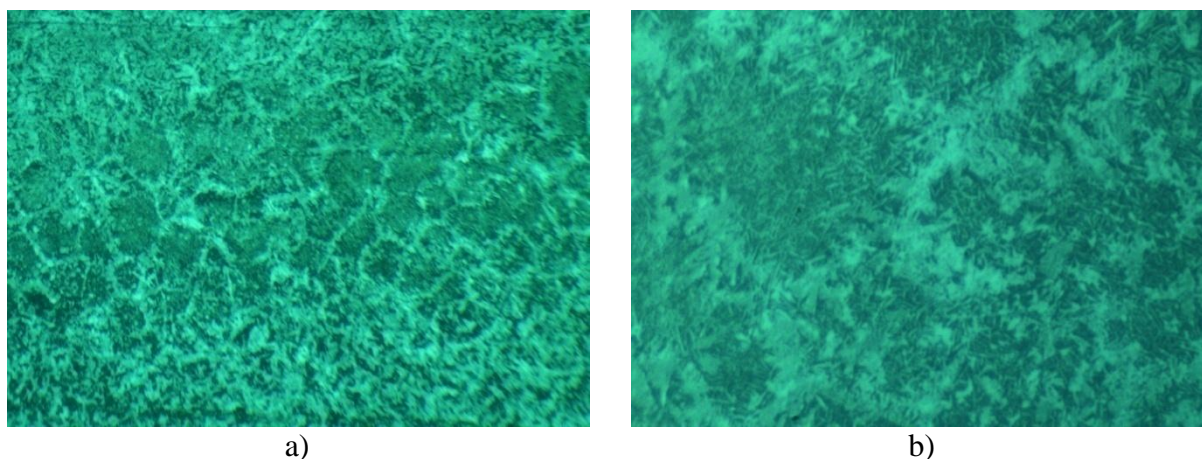


Figura 4.8. MD structuri bifazice, soluții solide α - deschise la culoare și soluții solide β - închise la culoare-[100X], b-[500X].

Examinarea efectuată pe microscopul optic a evidențiat prezența microstructurii de turnare fine, fără incluziuni de oxizi (tabelul 4.7).

Astfel, se poate aprecia că în condițiile de încălzire și menținere îndelungată, specifică procedurii de obținere a probei de analizat, absența oxizilor din depunere evidențiază o bună capacitate de dezoxidare a învelișului, ca urmare a prezenței fosforului din precursorii activanți.

Microstructura de turnare fină se explică prin crearea, în primă etapă de topire a învelișului, a unui mare număr de germeni de cristalizare, inoculați prin precursorii activanți.

Examinările microstructurale au fost însoțite de încercări sclerometrice, iar metoda de încercare este conformă cu SR EN ISO 6507-1:2006 [SR 6507-1, 2006] și SR EN 12797:2002 [SR 12797, 2002].

Încercarea de microdurate s-a efectuat cu metoda VICKERS–HV0,1, pe proba din Figura 4.7, utilizată în prealabil pentru examinarea microstructurală. Încercările de microdurate s-au efectuat pe aparatul DHV=1000Z, rezultatele fiind redată în tabelul 4.8.

Tabelul 4.8. Valori ale microdurității măsurate pe proba din aliaj VAg25SnSiPR.

Nr. amprente	Microduritatea VICKERS - HV0,1	Media
5	187; 187; 181; 181; 187 Incertitudinea extinsă de măsurare: 2,14%	184,6 HV0,1

Pentru determinarea durității globale prin metoda Brinell s-a folosit un aparat DIGITAL MICROHARDNESS TESTER HLN-11A. Rezultatele obținute prin măsurători efectuate pe metalul depus cu noul produs, comparativ cu cele obținute pe produsele standard, sunt redate în tabelul 4.9.

Tabelul 4.9. Valori ale durității HB.

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

Incercările de microduritate și duritate HB s-au executat în condiții standardizate (atmosfera ambiantă, temperatura $23^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$).

Creșterea durității globale a depunerilor realizate cu noul produs, cu 15,40 HB, în raport cu vergelele învelite standard de tip Ag125, evidențiază atingerea scopului urmărit de obținere de rezistențe ridicate la rupere, cu consumuri reduse de argint, fapt demonstrat și de granulația fină a depunerilor.

Constanța valorilor de duritate, asociată de numărul mare de centri de germinare și cristalizare a fazelor, favorizează o bună comportare a depunerilor la oboseală mecanică, specifică domeniului de aplicare.

4.1.3.2 Determinarea caracteristicilor tehnologice ale vergelelor de tip VAg25SnSiPR

Caracteristicile tehnologice definitorii pentru materialele de brazare care se depun prin topire cu flacără oxo-acetilenică sunt:

- capacitatea de dezoxidare și umectare a materialului de bază (cupru, alamă, oțel) realizată la topirea vergelelor nude din Ag125, în procesul de brazare;
- rezistența la rupere, forfecare a depunerii;
- capacitatea de acoperire și protecție, a suprafețelor încălzite, de către zgurile topite;
- capacitatea de detașare a zgurilor solidificate;
- solubilitate ridicată în apă.

Determinarea capacității de umectare a noilor produse s-a efectuat pe trei probe, una pe cupru SR EN 1982:2008 [SR 1982, 2008], una pe alamă SR EN 1978:2001 [SR 1978, 2001] și una pe oțel SJ 235 grad 40A EN 10025:2004 [EN 10025, 2004]. Probele s-au obținut prin topirea, pe suport, a noului produs, dozat în cantitate de 5g. Încălzirea celor 3 probe s-a efectuat simultan, în condiții identice, în cuptorul dotat cu plită radiantă și pirometru optic. Temperaturile de topire și umectare pe cele trei tipuri de suporturi metalice, determinate cu pirometrul optic, au fost cuprinse între 630°C și 750°C , conform cu SR EN ISO 17672:2010 [SR 17672, 2010]. Probele astfel obținute au fost debitate transversal, în zona centrală, și analizate în secțiuni pentru determinarea unghiurilor de umectare $(\alpha_1 + \alpha_2)/2$ (Figura 4.9), cu valorile medii prezentate în tabelul 4.10 [Hlinka, 2011].



Figura 4.9. Unghiuri de umectare $(\alpha_1 + \alpha_2)/2$.

Tabelul 4.10. Unghiuri de umectare obținute la brazarea cu VIAg25SnSiPR.

Material suport	Grosime suport [mm]	Unghi de umectare
Cupru	2	12°53'
Alamă	2	10°21'
Oțel	2	7°35'

Analiza datelor din tabelul 4.10 evidențiază o bună umectare a materialelor suport. Capacitatea de dezoxidare a cuprului este mai redusă, în raport cu a oțelului, cu cca. 40%, fapt ce se explică prin diferențele de afinitate a metaboraziilor față de oxizii celor două materiale.

În vederea încercării la forfecare epruvetele au fost curățate de zgură și spălate cu apă caldă la 40°C.

Valorile rezistenței la rupere prin forfecare, a îmbinărilor obținute prin suprapunere pe o distanță de 3 mm, fapt ce garantează ruperea în îmbinare (Figura 4.10), este prezentată în tabelul 4.11.

Rezistența la rupere prin forfecare este influențată în mare măsură de modul de dezoxidare a materialelor de bază de către fluxul dezoxidant și de caracteristicile fizico-chimice și morfologice ale depunerilor, inclusiv, în cazul de față, de efectul de "aderență" față de materialele de bază, efectuat de stratul tampon.

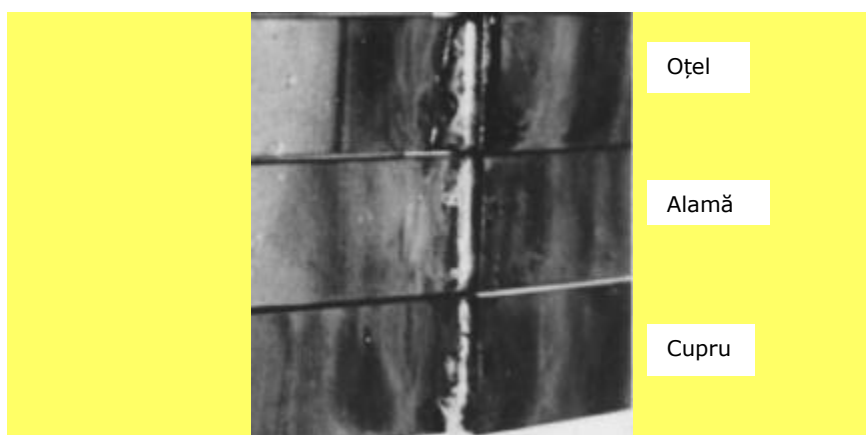


Figura 4.10. Epruvete de tracțiune brazate cu VIAg25SnSiPR.

Valorile ridicate ale rezistenței la rupere în cazul materialelor de bază din aliaje neferoase se explică prin dezoxidarea superioară a acestora, determinată de prezența fosforului în precursorii activanți din înveliș.

Tabelul 4.11. Rezistența la rupere prin forfecare la brazarea cu VAg25SnSiPR.

Material	Grosime material [mm]	R_f [Mpa]
Cupru/Cupru	2+2	152
Alamă/Alamă	2+2	171
Oțel/Oțel	2+2	155

Se observă o acoperire bună și uniformă de către zgură a îmbinării brazate. Zgura este ușor solubilă în apă și ușor de degajat.

Zona influențată termic este bine definită pentru îmbinarea oțel/oțel, fapt explicat de conductibilitatea termică redusă a oțelului în raport cu cea a cuprului.

Rezultatele obținute validează rețeta de produs și procedeul de obținere a vergelelor de tip VAg25SnSiPR, fapt ce permite implementarea în fabricație a noului produs.

4.2 Realizarea vergelelor învelite de tip VAg30SnR

Obiectivul tehnico-economic al cercetării este realizarea, cu costuri rezonabile, a unor vergele învelite pentru brazarea cu randament ridicat, a îmbinărilor omogene realizate între semifabricate din oțeluri inoxidabile, de tipul 18Cr-8Ni, utilizate în schimbătoarele de căldură din centralele nucleare. Aceste produse prezintă bune proprietăți de depunere, prin topirea dintr-o singură trecere, cu realizarea simultană a două straturi distincte, protejate, față de efectele iradierii cu radiații penetrante, prin limitarea conținutului în elemente reziduale la $Cr+Mo+V < 0,1\%$. Primul strat, tampon, are în conținut cca. 56%Ag și caracteristici bune de aderență la materialele de bază, combinate cu o bună capabilitate de difuzie în oțelurile inoxidabile și de fluiditate ridicată. Stratul al doilea, de umplere a rostului, din aliaj ce conține cca.30%Ag, are domeniu de topire decalat față de primul strat cu circa 50°C, rezultat prin topirea baghetei metalice solide [CBI, 2016].

4.2.1 Elaborarea și realizarea rețetelor optimizate de produs VAg30SnR

Coeficientul de învelire, a rețetelor experimentale, se alege în intervalul 1,9-2,2 din considerente de asigurare a cantității necesare de argint, provenit din înveliș și a posibilității de reglare facilă a presiunii de extrudare. Introducerea de nanopulberi, într-un înveliș constituit din sorturi granulometrice sub 0,2 mm, favorizează creșterea presiunii de extrudare care, coroborată cu geometria vergelelor zvelte, cauzează excentricități neadmise ale învelișurilor față de vergele.

În practica curentă, pentru realizarea îmbinărilor omogene între semifabricate din oțeluri inoxidabile, de tipul Cr18.8Ni, din dotarea schimbătoarelor de căldură din centralele nucleare, se recomandă utilizarea unor aliaje de brazare de tipul Ag140, SR EN ISO 17672:2010 [SR 17672, 2010], în cuplu cu fluxuri FH10, SR EN 1045:1999 [SR 1045, 1999]. Soluția propusă spre experimentare, având în vedere RO00125835[Brevet, 2012a], este de obținere a unor vergele învelite, prin extrudarea pe miezul din Ag130, a unor învelișuri, cu capabilitate de depunere a stratului tampon din Ag156, combinat cu dezoxidanți. Învelișurile recomandate de SR EN 1045:1999 [SR 1045, 1999], pentru îmbinările mai sus menționate, sunt de tipul fluxurilor FH, fluoroborice, cu intervale ale temperaturilor de utilizare de la 550°C până la cca.800°C. În scopul creșterii temperaturii superioare de activitate a fluxurilor și a menținerii valorii de vâscozitate peste 0,1 Ns/m, caracteristică necesară unei bune acoperiri, o cotă parte din elementul borax ($Na_2B_4O_7 \times 10H_2O$) conținut în rețeta de învelire, se înlocuiește cu trioxidul de bor (B_2O_3).

Temperatura de brazare și de activitate chimică a fluxului trebuie să se situeze peste temperaturile de precipitare a carburilor de crom și a fazelor intermetalice, de cca. 600-800°C. La elaborarea rețetelor experimentale, s-a avut în vedere soluția prezentată în brevetul RO125835[Brevet, 2012a].

Principiile mai sus enunțate au fost utilizate pentru elaborarea și realizarea unor serii de rețete experimentale, care au fost testate din punctul de vedere al comportării la brazare, al unghiului de umectare și a microstructurii metalografice a depunerii (tabelul 4.12).

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; Ø2x500mm
Flux dezoxidant FH EN 1045:1999	49-10% sort max. 0,2	25% amestec mecanic[2/3acid boric+1/3(borax+trioxid de bor)] 35% hidroxid de porasiu 25% (1/2florură de potasiu +1/2tetraborat de potasiu) 15%(liant+plastifiant)
Precursor activant	1-10% nanopulberi	Ag156 EN ISO17672:2010

Programul experimental s-a realizat cu substanțele prevăzute în rețetele elaborate, cu materiile prime având caracteristicile din tabelul 4.2. Optimizarea sistemului de plastifiere-aliere introdus în masa de învelire, s-a realizat pe criteriul productivității maxime la extrudare, prin cercetarea comportării la curgere forțată a pastelor compozite, în funcție de lianții utilizați.

Pe parcursul experimentărilor s-au testat o serie de lianți precum: silicat de sodiu, clorură de magneziu, varul stins și magnezit. Din analiza rezultatelor obținute au reieșit următoarele concluzii:

➤ Utilizarea ca liant a silicatului de sodiu este posibilă pentru componente borice, introduse sub formă de frită. În cazul boraxului cristalizat, extrudarea vergelelor este imposibilă, masa de înveliș întărindu-se prea repede. Boraxul topit și silicatul asigură mase extrudabile până la conținutul de maxim 15% și de maxim 20% fluoruri în masa pulverulentă.

➤ Clorura de magneziu. Cementul de magneziu este un amestec format din soluție de $MgCl_2$ cu adaos de MgO , conținând uneori și pigmenți coloranți. Priza în acest caz necesită 24 ore. Dacă la o soluție concentrată de $MgCl_2$ se adaugă MgO , se formează o masă păstoasă, care după câteva ore se întărește, devenind albă lucioasă, foarte dură, cunoscută sub denumirea de ciment de magneziu.

Experimentările efectuate utilizând $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ au condus la obținerea unor mase plastice, compatibile cu componentele decapante experimentate, floruri și borax dozat atât în formă cristalină cât și în cea topită. În cazul variantelor fără MgO , aceste mase s-au întărit, dar nu au prezentat rezistențe mecanice corespunzătoare, învelișul menținându-se în stare umedă. O ameliorare s-a realizat prin adaos de MgO de 5-7% în masa pulverulentă uscată în cazul dozării $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ la 10%, pentru care plasticități bune s-au obținut în cazul unui adaos de 8% apă. După întărire, aceste învelișuri au prezentat un aspect uscat și rezistențe mecanice bune. S-a observat apariția fenomenului de pătare a învelișului, numărul petelor brune fiind direct proporțional cu cantitatea de MgO conținută în înveliș. Reacțiile chimice ce au loc:



Oxidul feric este conținut sub formă de impurități în magnezita folosită. Remedierea neajunsului ar impune utilizarea unei magnezite pure.

Utilizarea ca liant a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ și a MgO în limite de 5-16% a condus la obținerea de mase plastice corespunzătoare extrudării vergelelor, dar s-a constatat că după întărirea învelișului are tendința de fisurare, prezentând și o aderență redusă la vergea, cu efecte de contracție mare.

Principalul neajuns, evidențiat pe parcursul experimentărilor, l-a constituit caracterul necorespunzător al zgurii topite, constând în tendința de a nu acoperi corespunzător depunerea lipită.

Fenomenul a fost interpretat ca o necorelare a unor caracteristici termice ca vâscozitatea și tensiunea superficială a topiturii în intervalul temperaturii de lucru.

În scopul reducerii toxicității, pot fi înlocuite o parte din florurile nocive cu criolit-fluorură de sodiu și aluminiu, componente netoxice de origine minerală.

Compoziție prescrisă :

Na_3AlF_6 – min 99% ; substanța insolubilă în apă – max. 0,005% ;

pH – soluție apoasă 5% - $4,5 \div 5,5$;

Sulfati – max. 0,002% ;

Plumb – max. 0,001% ;

Arsen – max. 0,0005% ;

Fosfați – max. 0,0001% ;

Stare : pulverulent ;

Granulație : max. 0,2 mm .

Varianta optimizată, care a permis obținerea de performanțe considerate a fi corespunzătoare cerințelor, a fost supusă unor procese de optimizare pe criteriile minimalizării unghiului de umectare și a conținutului de argint în total produs. Rețeta optimizată (tabelul 4.13) este protejată prin cerere de brevet [CBI, 2016].

Tabelul 4.13. Rețeta de produs pentru vergele de tip VIAg30SnR .

Materii prime și materiale	Participare în produs [%masice]	Constituenți [%masice]
Vergele nude SR EN ISO 17672:2010	65%	Ag130; $\Phi 2 \times 500\text{mm}$
Flux dezoxidant FH EN 1045/1999	25%	<ul style="list-style-type: none"> • 25% amestec mecanic (2/3acid boric+1/3borax) • 35% hidroxid de porasiu • 25% (1/2florură de potasiu +1/2tetraborat de potasiu) • 15%(liant+plastifiant)
Precursor activant	10% nanopulberi	Ag156 EN ISO17672:2010

Rețeta de produs optimizată a fost utilizată pentru realizarea modelului funcțional al vergelelor de tip VIAg30SnR și definitivarea parametrilor de proces.

4.2.2 Elaborarea și aplicarea procedurii optimizate de obținere a vergelelor învelite VIAg30SnR

Parametrii de proces care apar în procesul de fabricație al vergelelor învelite sunt [BinchiciuE, 2014a]: rețeta granulometrică, materiile prime constitutive ale învelișului, dozarea constituenților în înveliș, durata de omogenizare a masei de învelire, lungimea de debitare a vergelelor, presiunea de extrudare a învelișului pe vergele, diagrama de uscarea-calcinarea vergelelor învelite, au fost stabilite experimental în procesul de optimizare pe criteriul productivității maxime a fabricației. Corelația parametrilor de proces s-a făcut pe parcursul fazelor de obținere a vergelelor învelite.

Dimensiunile particulelor constitutive ale rețetei granulometrice s-au stabilit pe baza considerentelor de realizare a unor straturi tampon omogene, de rezistență ridicată, la sortul maxim

de 0,05 mm. Acest fapt implică însă, conform constatărilor experimentale, aplicarea unor valori ale presiunii mari și viteze mici de extrudare.

Dozarea componentelor ce constituie masa de învelire, pe calupuri de 5 kg, s-a realizat conform rețetei din tabelul 4.13, utilizând un cântar de tip MB-H-06/10, avizat metrologic, cu o precizie de cântărire $\pm 5g$.

Omogenizarea masei de învelire și prepararea pastei s-a efectuat în regim umed, într-un malaxor cu melci, cu posibilitate de control a temperaturii de lucru (Figura 4.11).

Consistența ridicată a masei de învelire, din prima serie de rețete, și viteza redusă de întărire a învelișului au impus noi soluții de liere-lubrefiere. Variantele de modificare a substanțelor participante în rețetă sau a raporturilor dintre acestea au fost necorespunzătoare. Din aceste considerente s-a procedat la schimbarea tehnologiei de fabricație și implicit a liniei de producție. S-a optat pentru procedeul de fabricație la cald a vergelelor învelite, recomandat pentru condiții grele de lucru.

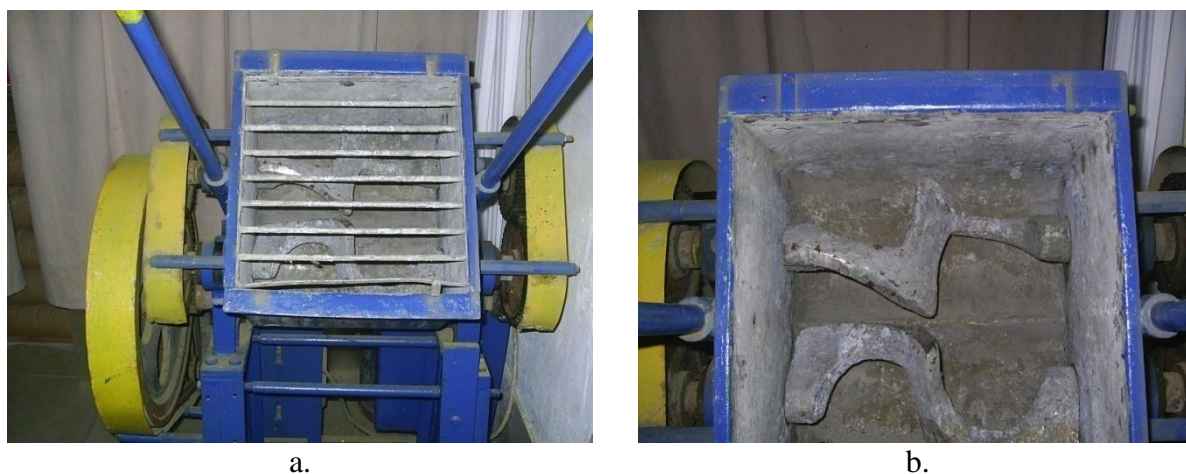


Figura 4.11. Omogenizator cu melci, a) malaxor b) melci în cuvă.

Parametrii de omogenizare au fost stabiliți în timpul experimentărilor efectuate pentru pregătirea masei de învelire (tabelul 4.14).

Tabelul 4.14 . Parametrii de omogenizare.

Parametrul de lucru	Valori efective
Dimensiuni particule de omogenizat	Maxim 0,05 mm
Număr componente	6 – cu participări cuprinse între 40% și 0,5%
Diametrul melcilor	150 \pm 1 mm
Turația melcilor	80 rot/min
Interstițiu melc placă de presiune	10 \pm 1 mm
Putere motor	8,5 KVA
Turație motor	1500 rot/min
Temperatura apei de încălzire	95 \pm 5°C
Durata de omogenizare	15 min. până la atingerea temperaturii de 60°C a masei de învelire

Pentru aprecierea omogenității s-a utilizat metoda gradientilor de temperatură [Pode, 2001] . Avantajele metodei, în raport cu cele clasice, constau în posibilitatea de obținere imediată a unor rezultate credibile. Precizia metodei este determinată în ultimă instanță de numărul de sonde care măsoară valorile temperaturii din incinta de omogenizare și de poziția acestora. Precizia de omogenizare poate fi îmbunătățită prin includerea pe fluxul de producție a metodei de marcarea a

învelișurilor prin pigmentare și compararea culorii obținute în amestec cu cea prestabilită și etalonată. Turația melcilor din omogenizator influențează durata de omogenizare și constanța temperaturii de omogenizare a masei de învelire (Figura 4.11). Compactitatea masei de învelire și nivelul de omogenizare este funcție de interstițiul melc-placă de presiune (Figura 4.12).

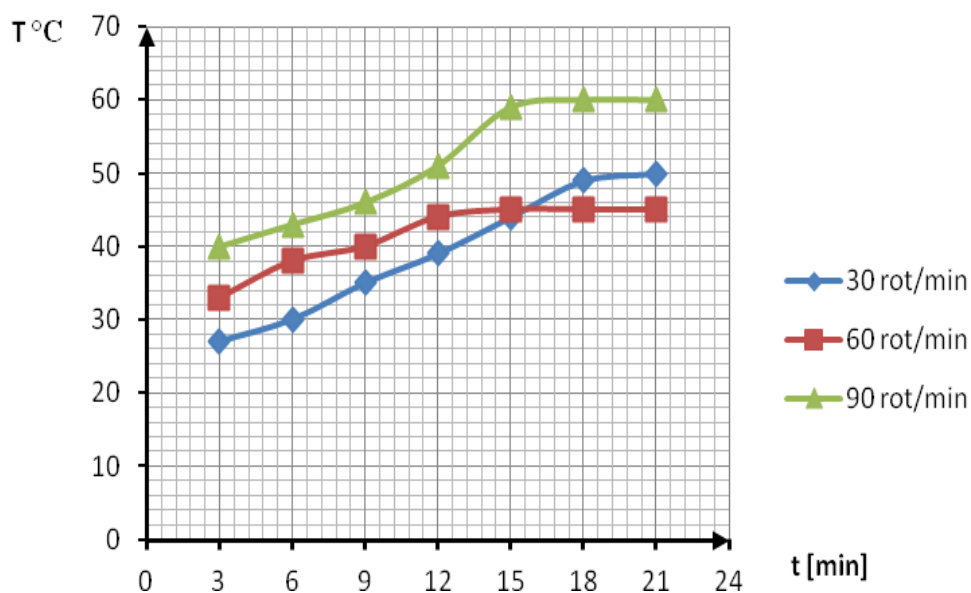


Figura 4.12. Variația duratei de omogenizare în funcție de turația melcilor.

Parametrii de presare și control al procesului de obținere a vergelelor învelite s-au stabilit având în vedere prescripțiile de extrudare la presiuni ridicate, pe linia cu multiplicator de presiune și bandă de preluare cu o singură cale (Figura 4.13).

Valori ale presiunii de extrudare inferioare optimului, corelate cu viteza de deplasare a vergelelor în cadrul sistemului de presare și aplicare a învelișului, cauzează defecte de întrerupere a acoperirii vergelelor cu înveliș. Valori prea mari ale presiunii de extrudare provoacă modificări aleatorii ale coeficienților de învelire și, implicit, neomogenitatea compoziției chimice a stratului tampon, efecte considerate inacceptabile.



a.



b.

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

Parametrii tehnologici de extrudare a învelișului pe vergele, cu valori optimizate utilizate în procesul de realizare a lotului experimental, sunt redați în tabelul 4.15. Vergelele astfel obținute, Figura 4.14 b, au fost lăsate la preuscarea timp de 24 ore, la o temperatură de $18\pm 4^\circ\text{C}$, în mediu ventilat.

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

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

În cazul vergelelor de brazare cu umiditate a învelișului prestabilită la maxim 10%, preuscarea este urmată de uscarea-calcinare forțată în cuptor la $110\pm 10^\circ\text{C}$, timp de 2,5 ore [Binchiciu, 2011a], proces determinat prin încercări experimentale (Figura 4.14).

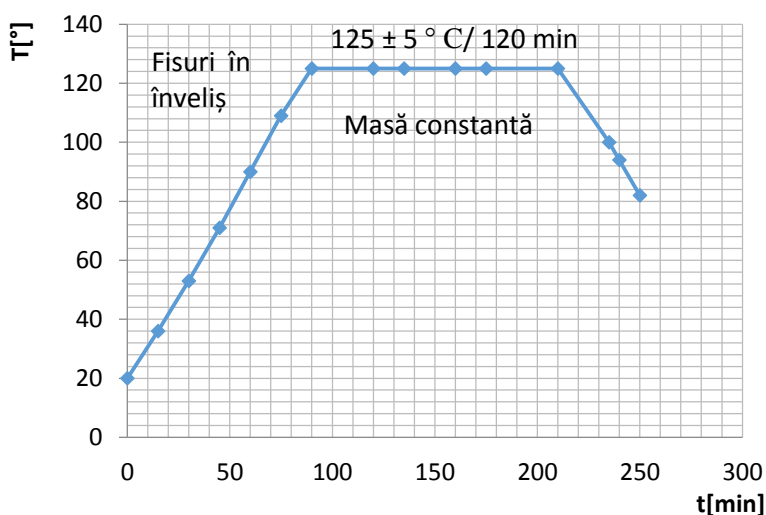


Figura 4.14. Diagrama de uscarea-calcinare a vergelelor învelite.

Vergelele uscate și calcinate sunt utilizate pentru determinare caracteristicilor fizico-chimice și tehnologice a noului produs VIAg30SnR.

4.2.3 Caracterizarea vergelelor VIAg30SnR

Prin testarea produselor experimentale de tip VIAg30SnR se demonstrează capabilitatea de utilizare a acestora pentru obținerea îmbinărilor omogene între componente din oțel de tip 18Cr-8Ni, în condițiile încadrării proprietăților fizico-chimice în prescripțiile necesare, cu limitarea conținutului în elemente sensibile la iradiere, și anume $\text{Cr}+\text{Mo}+\text{V} < 1\%$.

4.2.3.1 Determinarea caracteristicilor fizico-chimice ale depunerilor cu VIAg30SnR

Compoziția chimică prescrisă conform SR EN ISO 17672:2010 [SR 17672, 2010] și cea determinată spectral, în condiții similare cu cele prezentate la punctul 4.1.3.1, pe vergelele Ag130; Ag156 și metal depus cu vergelele VIAg30SnR, este prezentată în tabelul 4.16.

Suma elementelor reziduale interzise prin ROHS [ROHS, 2002]:

$Cd\ 0,005\% + Hg\ 0,01\% + Cr\ 0,05\% + Pb\ 0,03\% = 0,095\% < 0,35\%$

Suma elementelor fragilizante: $Sb\ 0,12\% + Fe\ 0,06\% + Bi\ 0,03\% = 0,21\% < 0,3\%$.

Suma elementelor sensibile la iradiere: $Cr\ 0,08\% + Mo\ 0,07\% + V\ 0,03\% < 1\%$

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

Rezultatele analizelor chimice se încadrează în specificațiile SR EN ISO 17672:2010 [SR 17672, 2010] și în limitele impuse elementelor reziduale din condițiile de mediu, restricțiile tehnologice și de lucru, în medii iradiante. Caracteristicile structurale și de duritate, determinate în condiții similare cu cele prezentate la punctul 4.1.3.1, sunt redată în tabelele 4.17, 4.18 și Figura 4.15.

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

Microstructurile bifazice, decelate prin analiza metalografică a metalului depus, sunt confirmate de rezultatele încercărilor sclerometrice. Creșterea conținutului în argint și staniu în metalul depus, datorată adaosului în înveliș a nanopulberilor din Ag156, se observă în rezultatele încercărilor de duritate.

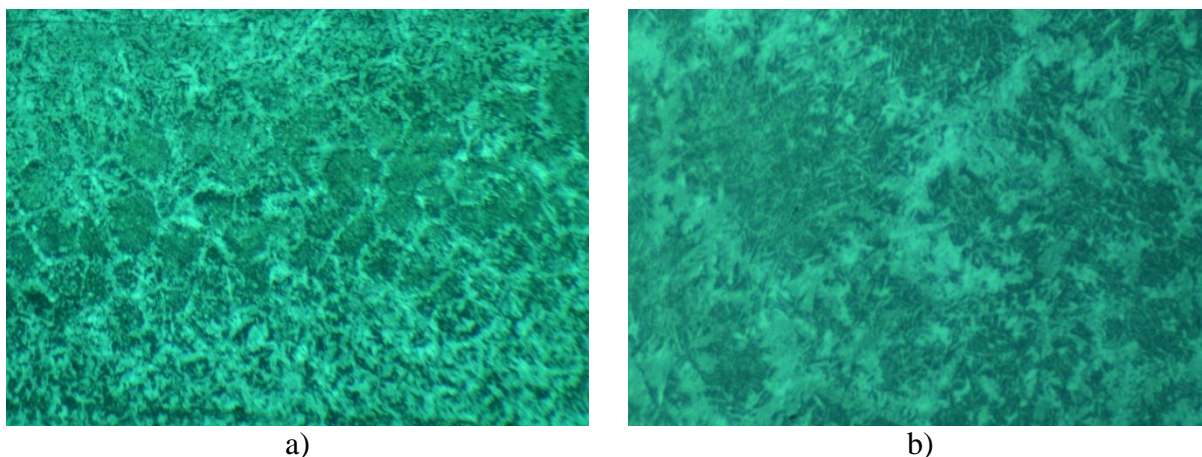


Figura 4.15. Caracteristicile structurale ale MA. a- [100X], b – [500X].

4.2.3.2 Determinarea caracteristicilor tehnologice pentru vergelele de tip VIAg30SnR

Caracteristicile tehnologice definatorii pentru materialele de brazare cu flacără oxiacetilenică, în cazul îmbinărilor între componente din oțel inoxidabil, sunt:

- capacitatea de dezoxidare și umectare a oțelurilor de tipul 18Cr-8Ni și a vergelelor nude din Ag130, în procesul de brazare;
- rezistența la rupere, forfecare a depunerii;
- capacitatea de acoperire și protecție, a suprafețelor încălzite, de către zgurile topite;
- capacitatea de detașare a zgurilor solidificate;
- solubilitate ridicată în apă a zgurilor.

Determinarea capacității de umectare, a noilor produse, s-a realizat în conformitate cu metodologia descrisă la punctul 4.1.3.2 pe două probe brazate realizate din oțel inoxidabil 18Cr-8Ni. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 4.19 și Figura 4.16.

Tabelul 4.19. Unghiuri de umectare la brazarea cu VIAg30SnR.

Material suport	Grosime suport [mm]	Unghi de umectare
Proba 1	2	11°35'
Proba 2	2	10°18'

Analiza datelor, din tabelul 4.19 și Figura 4.16, [BinchiciuE, 2014b] evidențiază o bună umectare a suprafețelor oțelurilor de tipul 18Cr-8Ni și degradări limitate, la linia de fuziunea MD cu MB, a oxizilor de crom.

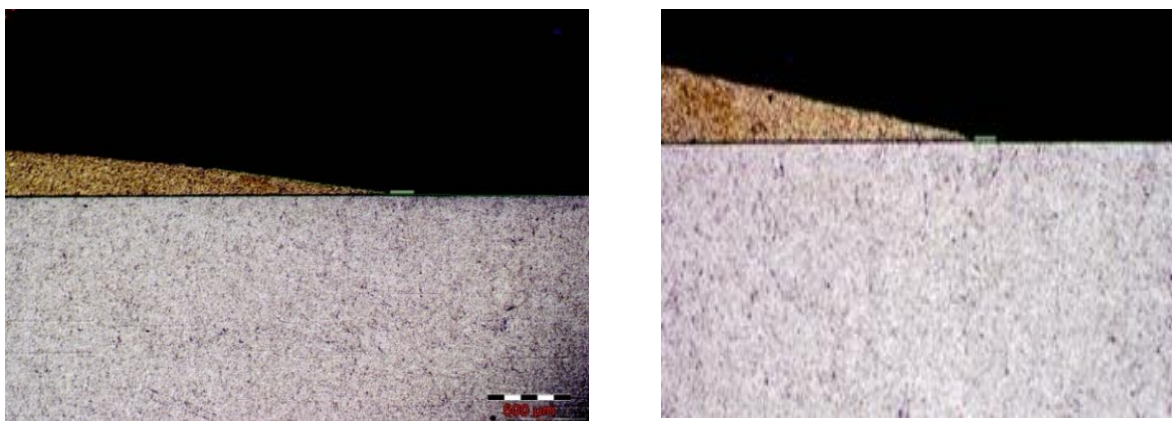


Figura 4.16. Unghi de umectare [BinchiciuE, 2014b].

Rezistența de rupere la forfecare s-a determinat pe patru probe, marcate 48, 51, 66, 74, din îmbinări brazate realizate prin suprapunere, pe o distanță de 3 mm (Figura 4.17). La degajarea zgurii s-a observat că aceasta acoperă uniform îmbinarea brazată, se desprinde ușor și se dizolvă integral în apa încălzită la 40°C. Pe îmbinarea marcată 66 se observă stropi de aliaj de brazare, aderenți la MB. Nu se observă degradări ale stratului de oxid de crom.



Figura 4.17. Probe brazate cu VIAg30SnR.

Valori ale rezistenței la rupere prin forfecare ale îmbinărilor brazate cu suprapunere pe o distanță de 3 mm, fapt ce garantează ruperea în îmbinare, sunt prezentată în tabelul 4.20.

Tabelul 4.20. Rezistența la rupere prin forfecare la brazarea cu VIAg30SnR.

Material	Grosime material [mm]	R _f [MPa]
Proba 48	2+2	185
Proba 51	2+2	194
Proba 66	2+2	198
Proba 74	2+2	203

Datele prezentate creează premisele de folosire a acestor materiale pentru realizarea prin brazare a schimbătoarelor de căldură din oțeluri inoxidabile, printr-un procedeu cu o productivitate ridicată și indice cost-calitate accesibil. Astfel se validează rețeta de produs și procedeul de obținere a VIAg30SnR, fapt ce permite implementarea în fabricație a noului produs.

4.3 Realizarea vergelelor învelite de tip VIAg40SnR

Obiectivul tehnico-economic al cercetării este obținerea unor vergele învelite pentru brazarea cu randament ridicat, a îmbinărilor eterogene cu solicitări de constrângere, de tipul ranforsanților din carburi metalice sinterizate în suporturi din oțel, care permit depunerea simultană prin topire, dintr-o singură trecere, a două straturi, unul cu conținut de cca. 56%Ag și adaosuri de siliciu, cu proprietăți bune de rezistență la rupere și aderență prin difuzie în carburile sinterizate, și un alt strat de umplere a rosturilor, constituit din aliaje cu conținut de 40% Ag [CBI, 2016].

4.3.1 Elaborarea și experimentarea rețetelor optimizate ale vergelelor VIAg40SnR

În practica curentă, pentru realizarea îmbinărilor eterogene de tip carburi sinterizate/oțeluri, se recomandă utilizarea de aliaje de brazare de tipul Ag145-Ag150, SR EN ISO 17672:2010 [SR 17672, 2010], în cuplu cu fluxuri FH10, SR EN 1045:1999 [SR 1045, 1999]. Soluția propusă, spre experimentare, este de realizare a unor vergele învelite, prin extrudarea pe miezul din Ag140, a unor învelișuri, cu capacitate de depunere a stratului tampon din Ag156, combinat cu precursori fluidizanți. Invelișurile recomandate de SR EN 1045:1999 [SR 1045, 1999], pentru îmbinările mai sus menționate, sunt de tipul fluxurilor FH, fluoroborice, cu intervale ale temperaturilor de utilizare $T = 550 - 900^{\circ}\text{C}$. Temperaturile mari de brazare favorizează degradarea ranforsanților din carburile sinterizate.

Coefficientul de învelire a rețetelor experimentale se alege în intervalul 1,7-2,2, din considerente de asigurare, din înveliș, a necesarului de Ag, Sn, Si.

La elaborarea rețetelor experimentale, s-au avut în vedere soluțiile propuse de brevetul RO125835 [Brevet, 2012a] și efectele poluante și fizico-chimice ale fluorurilor din înveliș.

Principiile, mai sus enunțate, au fost utilizate pentru elaborarea și realizarea unor serii de rețete experimentale, care au fost testate din punctul de vedere al comportării la brazare, al unghiului de umectare și a structurii metalografice a depunerii (tabelul 4.21).

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; $\Phi 2 \times 500\text{mm}$
Flux dezoxidant FH SR EN 1045:1999	30-15%	<ul style="list-style-type: none"> • 25% amestec mecanic (2/3acid boric+1/3borax) • 35% hidroxid de porasiu <ul style="list-style-type: none"> • 25% [1/2floruri în amestec omogenizat de(potasiu+calciu+criolit+Na_2SiF_6) +1/2tetraborat de potasiu] • 15% (liant+plastifiant)
Precursor activant nanopulbere	25-10% nanopulberi	10% Ag156+5% (Cu50-Sn48-Si)

Substanțele prevăzute în rețetele elaborate în scopul definitivării modelului funcțional al vergelelor VIAg40SnR se încadrează în caracteristicile prescrise în tabelul 4.2 și punctul 4.2.1.

Precursorii activanți chimic de tipul Cu50-Sn48-Si2, introduși în rețetă, în scopul creșterii rezistenței la rupere a depunerilor și a fluidizării topiturii [Trușculescu, 2009], au granulații de max. 0,2 mm.

Variantele cu fluxuri dozate în intervalul 15-20%, au evidențiat o decapare insuficientă, iar cele peste 25% au prezentat cantități de zgură în exces. Seriile de rețete cu variații de conținut în nanopulberi, în intervalul 10-25%, au prezentat dificultăți majore în procesul de extrudare, determinate de variația presiunii de extrudare de la 5 MPa la 45 MPa.

Valori acceptabile pentru presiunea de extrudare s-au înregistrat la participări masice de 15%. Varianta cu performanțe considerate a fi corespunzătoare cerințelor a fost supusă unor procese de optimizare pe criteriile minimalizării valorii unghiului de umectare și a conținutului de argint în total produs. Rețeta rezultată (tabelul 4.22) este protejată prin cerere de brevet [CBI, 2016].

Tabelul 4.22. Rețeta de produs pentru vergele de tip VIAg40SnR.

Materii prime și materiale	Participare în produs [%masice]	Constituenți, [%masice]
Vergele nude SR EN ISO17672:2010	60%	Ag140; Φ 2x500mm
Flux dezoxidant FH SR EN 1045:1999	25%	<ul style="list-style-type: none"> • 25% amestec mecanic (2/3acid boric+1/3borax) • 35% hidroxid de porasiu • 25% (1/2florură de potasiu +1/2tetraborat de potasiu) • 15% (liant+plastifiant)
Precursor activant nanopulbere	15% nanopulberi	10% Ag156+5% (Cu50+Sn48+Si2)

Rețeta de produs, optimizată din punct de vedere compozițional și granulometric, s-a utilizat pentru obținerea modelului funcțional al vergelelor învelite VIAg40SnR.

4.3.2 Elaborarea procedurii optimizate de obținere a vergelelor învelite VIAg40SnR

Experimentările efectuate, pentru optimizarea procedurii de obținere al vergelelor învelite VIAg40SnR, au decurs în condiții similare cu cele prezentate la punctul 4.2.2. Parametrii de omogenizare umedă a masei de învelire, optimizați, sunt redați în tabelul 4.23 și figura 4.18.

Tabelul 4.23. Parametrii de omogenizare pentru fabricarea VIAg40SnR.

Parametrul de lucru	Valori efective
Dimensiuni particule de omogenizat	Maxim 0,2 mm
Număr componente	6–cu participări cuprinse între 35-5%
Diametrul melcilor	150±1 mm
Turația melcilor	60 rot/min
Interstițiu melc placă de presiune	10±1 mm
Putere motor	8,5 KVA
Turație motor	1500 rot/min
Temperatura apei de încălzire	90±5°C
Durata de omogenizare	20 min. până la atingerea temperaturii, în 5 puncte simultan, de 45°C a masei de învelire

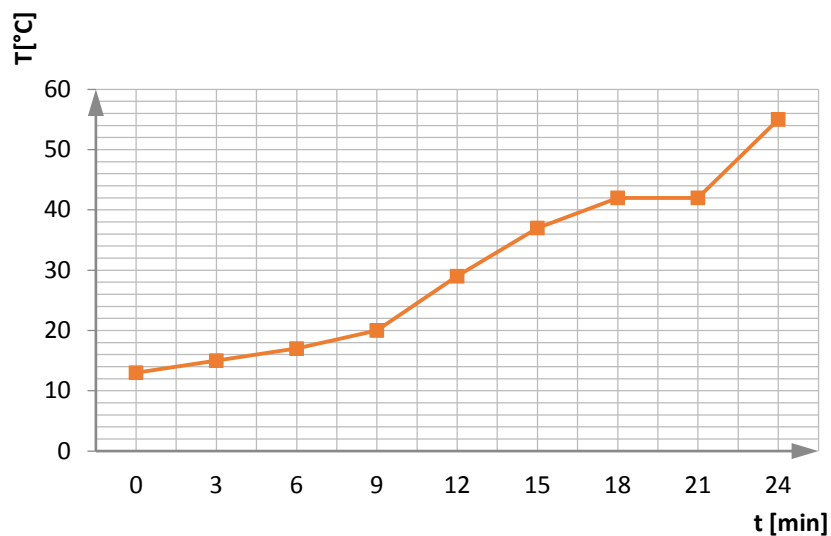


Figura 4.18. Diagrama temperaturii de omogenizare.

Parametrii de proces, folosiți la realizarea lotului experimental, sunt redați în tabelul 4.24.

Tabelul 4.24. Parametrii de proces pentru fabricarea VIAg40SnR.

Parametrii de proces	Valori experimentale
Presiune brichetare	$25 \pm 0,1$ 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

Vergelele astfel obținute (Figura 4.19) sunt preuscate timp de 24 ore, la o temperatură de $18 \pm 4^\circ\text{C}$, în mediu ventilat, urmată de o uscare în aer ventilat în cuptor la $120 \pm 10^\circ\text{C}$, timp de 2,5 ore, parametrii de proces fiind determinați experimental (Figura 4.15).

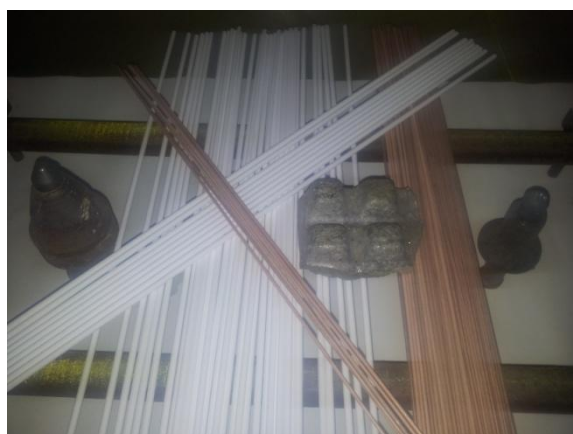


Figura 4.19. Vergele învelite VIAg40SnR, precursori, vergele nude și produs finit.

Vergelele uscate au fost testate pentru determinarea caracteristicilor fizico-chimice și tehnologice.

4.3.3 Caracterizarea vergelelor VIAg40SnR

Caracterizarea VIAg40SnR, din punct de vedere fizico-chimic și tehnologic, permite demonstrarea capabilității de utilizare a acestora pentru realizarea îmbinărilor eterogene, în rost adânc, dintre două materiale cu coeficienți de dilatare mult diferiți.

4.3.3.1 Determinarea caracteristicilor fizico-chimice ale depunerilor cu VIAg40SnR

Compoziția chimică prescrisă și cea determinată spectral, pe vergelele Ag140, Ag156 și materialele activante Cu50-Sn48-Si2 utilizate pentru experimentări și respectiv pe MD cu VIAg40SnR, este prezentată în tabelul 4.25.

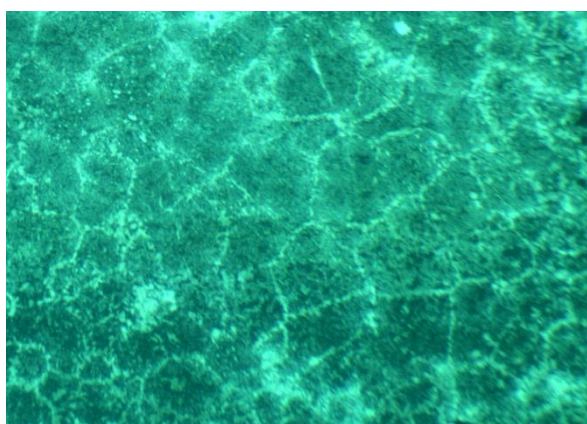
Tabelul 4.25. Compoziția chimică a constituenților folosiți la fabricarea VIAg40SnR.

Cod	Compoziție [% masice]				
	Ag	Cu	Zn	Sn	Si
Ag140 prescris	39,0-41,0	29,0-31,0	26,0-30,0	1,5-2,5	Max.0,05
Ag140 determinat	39,5	29,8	27,2	1,9	0,02
Ag156 prescris	55,0-57,0	21,0-23,0	15,0-19,0	4,5-5,5	-/0,05
Ag156 determinat	56,2	22,4	16,3	4,8	0,03
Cu50-Sn48-Si2	---	51,3	---	45,3	1,8
MDVIAg40SnR	40,3	30,2	26,1	2,4	0,05

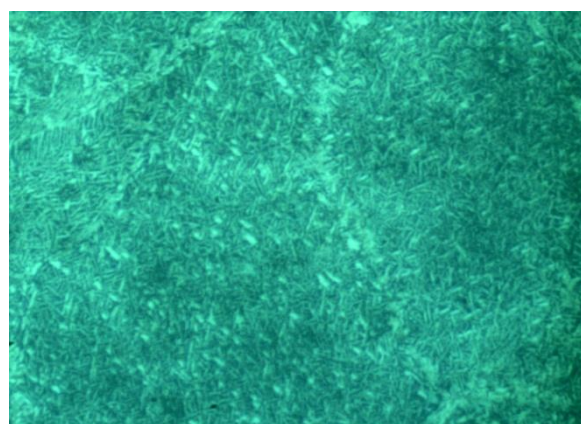
Caracteristicile structurale ale MD cu VIAg40SnR, depus în condiții similare cu cele de la punctul 4.1.3.1, sunt redată în tabelul 4.26 și Figura 4.20

Tabelul 4.26. Rezultatele examinării metalografice la brazarea cu VIAg40SnR.

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	4.21



a)



b)

Figura 4.20. Caracteristicile structurale ale MD cu VIAg40SnR. a- 100X, b- 500X.

Valorile de duritate obținute pe materialul depus sunt redate în tabelul 4.27.

Tabelul 4.27. Valori de duritate obținute pe MD cu VIAg40SnR.

Valori de duritate HB/MD	Microdurități VICKERS - HV0,1/MD	Media
185; 190; 183; 188; 189	208; 206; 212; 215; 210 Incertitudinea extinsă de măsurare: 2,14%	187 HB 210,2 HV0,1

Rezultatele încercărilor sclerometrice confirmă structurile decelate și compozițiile chimice pe MD.

4.3.3.2 Determinarea caracteristicilor tehnologice ale vergelelor de tip VIAg40SnR

Caracteristicile tehnologice ale VIAg40SnR s-au determinat conform cu metodologia prezentată la punctul 4.2.3.2. Rezultatele obținute la măsurarea unghiurilor de umectare sunt prezentate în tabelul 4.28.

Tabelul 4.28. Unghiuri de umectare la brazarea cu VIAg40SnR.

Material suport	Grosime suport [mm]	Unghi de umectare
Oțel aliat cu 2%Cr	3	8°38'
Plăcuță sinterizată CW	5	12°38'

Analiza datelor, din tabelul 4.26, evidențiază o bună umectare a materialelor suport. Capacitatea de dezoxidare de către fluxul topit al învelișului este mai bună în cazul suprafeței oțelului decât în cea a carburilor de wolfram sinterizate.

Rezistența la forfecare a depunerilor cu VIAg40SnR s-a determinat pe trei probe, din oțel slab aliat, executate în condițiile de la punctul 4.2.3.2 (Figura 4.21).



Figura 4.21. Epruvete de tracțiune brazate cu VIAg40SnR.

Se observă o acoperire bună și uniformă cu zgură a îmbinării brazate. Zgura este ușor solubilă în apă și ușor de degajat. Rezistența la rupere prin forfecare a îmbinărilor este prezentată în tabelul 4.29.

Tabelul 4.29. Rezistența la rupere prin forfecare la brazarea cu VIAg40SnR.

Material	Grosime material [mm]	R _f [MPa]
Oțel/Oțel 1	2+2	235
Oțel/Oțel 2	2+2	228
Oțel/Oțel 24	2+2	252

Rezultatele obținute validează rețeta de produs și procedeul de obținere a VIAg40SnR, fapt ce permite implementarea în fabricație a noului produs.

4.4 Simularea comportării la încălzire-răcire a depunerilor

Cercetarea comportării [Siefert, 2008], în procesul de brazare, a aliajelor depuse de vergelele învelite, nou elaborate, a fost realizată utilizând tehnica de analiză termică simultană STA (Simultaneous Thermal Analysis), cu aparatura STA 449 F3 de producție Netzsch, Germania [Netzsch, 2015], care îndeplinește standardele pentru TGA(Thermogravimetric Analysis) și DSC(Differential Scanning Calorimetry).

Analiza efectuată a fost în concordanță cu specificațiile din SR EN ISO 11357:2014 [SR 11357, 2014], SR EN ISO 11358-1:2014 [SR 11358-1,2014], ASTM E967-08(2014) [ASTM E967, 2014], ASTM E968-02(2014) [ASTM E968-02,2014], ASTM E793-06(2012) [ASTM E793-06(2012),2012], ASTM D3895-14(2014) [ASTM D3895-14, 2014], DIN 51004:1994 [DIN 51004,1994] , DIN 51006:2005 [DIN 51006, 2005], DIN 51007:1994 [DIN 51007, 1994].

Aprecierea comportării la încălzire-răcire a aliajelor Ag-Cu-Zn-Sn, depuse, de noua generație de vergele învelite, s-a făcut pe baza rezultatelor obținute prin investigații STA pe materialele cu conținut minim de argint (25%) și pe cele cu conținut maxim de argint (40%).

Procedura de lucru și rezultatele investigațiilor pentru eșantionul alb(40%Ag) pentru vergele de tip VIAg40SnR sunt redate în tabelul 4.30 și figurile 4.22, 4.23, 4.24, 4.25, respectiv pentru vergele de tip VIAg25SnSiPR ((25%Ag)) în tabelul 4.31 și figurile 4.26, 4.27, 4.28, 4.29.

Tabelul 4.30. Rezultatele investigațiilor pentru eșantionul alb (40%Ag).

Instrument:	NETZSCH STA 449F3 STA449F3A-0663-M	Sample identity:	Sample_01_white
Project:	Ag White	Sample name:	Sample_01_white
Filename:	Sample_01_White_weld_stick 16.11.15.ng	Sample Mass:	51.58 mg
Date/Time:	16/11/2015 09:49:30 (UTC-2)	Crucible:	DSC/TG pan Al2O3
End Date/Time:	16/11/2015 17:54:30 (UTC-2)	Crucible Mass:	200.90 mg
Laboratory:	Lab-026	Reference name:	empty Alumina cruc
Operator:	rachel	Reference Mass:	0 mg
Mode:	DSC-TG	Reference Crucible Ma	199.09 mg
Measurement Type:	Sample	Material:	Ag
Temp.Calib.:	TCALZERO.TCX	Sample determination	Manual
Sensitivity:	SENSZERO.EXX	Residuum measureme	Not possible
Crucible:	DSC/TG pan Al2O3	Atmosphere:	-- /Ar /Ar

Remark White sample with argon purge 16.11.15

Segments: 5/6 : 50/10.0(K/min)/1100

Parameters	Result	Range (min)	Range (max)
------------	--------	-------------	-------------

Onset (DSC)	740.5 °C/-0.017622 μV/mg	337.1 min	348.7 min
-------------	--------------------------	-----------	-----------

Segments: 2/6 : 50/10.0(K/min)/1100

Parameters	Result	Range (min)	Range (max)
------------	--------	-------------	-------------

Mass Change (TG)	-11.00 mg	22.2 min	110.0 min
------------------	-----------	----------	-----------

Mass Change (TG)	-10.03 mg	72.9 min	110.0 min
------------------	-----------	----------	-----------

Onset (DSC)	650.3 °C/-0.011862 μV/mg	63.8 min	69.3 min
-------------	--------------------------	----------	----------

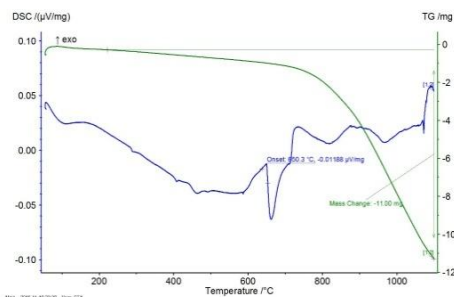


Figura 4.22. Graficul DSC-TG pentru eșantionul alb la încălzirea în etapa întâi.

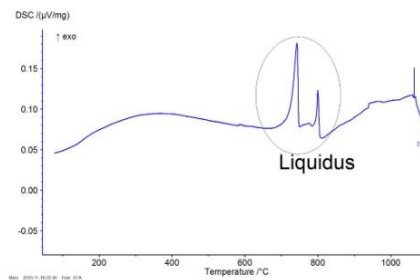


Figura 4.23. Graficul DSC-TG pentru eșantionul alb la răcirea în etapa întâi.

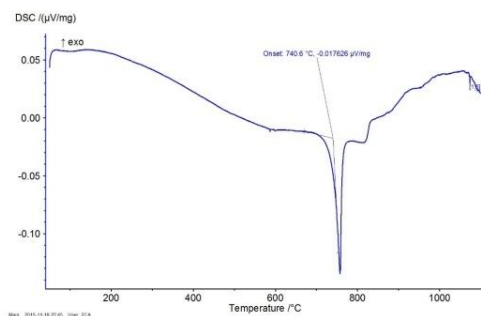


Figura 4.24. Graficul DSC-TG pentru eșantionul alb la încălzirea în etapa a doua.

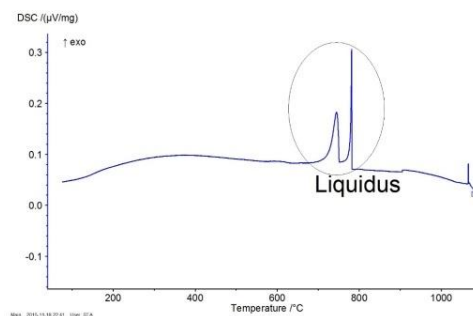


Figura 4.25. Graficul DSC-TG pentru eșantionul alb la răcirea în etapa a doua.

Tabelul 4.31. Rezultatele investigațiilor pentru eșantionul galben (25%Ag).

Instrument:	NETZSCH STA449F3 STA449F3A-066	Sample identity:	Sample_01_white
Project:	Ag White	Sample name:	Sample_01_white
Filename:	Sample_01_White_weld_stick 16.11.16	Sample Mass:	51.58 mg
Date/Time:	16/11/2015 09:49:30 (UTC-2)	Crucible:	DSC/TG pan Al2O3
End Date/Time:	16/11/2015 17:54:30 (UTC-2)	Crucible Mass:	200.90 mg
Laboratory:	Lab-026	Reference name:	empty Alumina cruc
Operator:	rachel	Reference Mass:	0 mg
Mode:	DSC-TG	Reference Crucible Ma:	199.09 mg
Measurement Type:	Sample	Material:	Ag
Temp. Calib.:	T CALZERO.TCX	Sample determination r	Manual
Sensitivity:	SENSZERO.EXX	Residuum measuremer	Not possible
Crucible:	DSC/TG pan Al2O3	Atmosphere:	-- / Ar / Ar

Remark: White sample with argon purge 16.1'

Segments: 5/6 : 50/10.0(K/min)/11.00

Parameters	Result	λange (min)	λange (max)
Onset (DSC)	10.5 °C/0.017622 μV/mg	337.1 min	348.7 min

Segments: 2/6 : 50/10.0(K/min)/11.00

Parameters	Result	λange (min)	λange (max)
Mass Change (TG)	-11.00 mg	22.2 min	110.0 min
Mass Change (TG)	-10.03 mg	72.9 min	110.0 min
Onset (DSC)	30.3 °C/0.011862 μV/mg	63.8 min	69.3 min

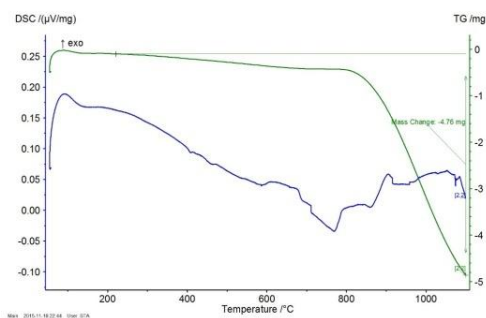


Figura 4.26. Graficul DSC-TG pentru eșantionul galben la încălzirea în etapa întâi.

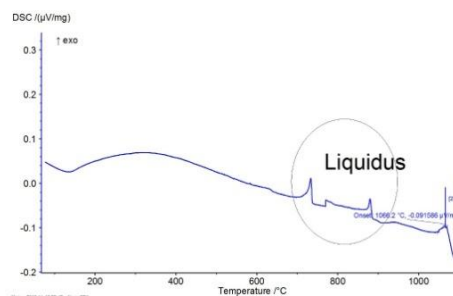


Figura 4.27. Graficul DSC-TG pentru eșantionul galben la răcirea în etapa întâi.

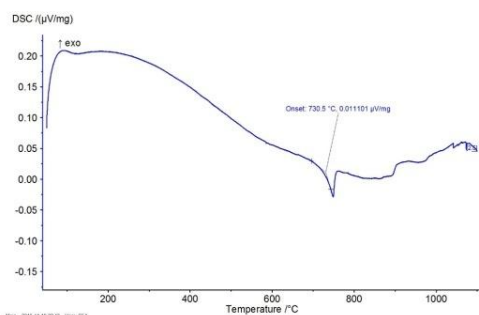


Figura 4.28. Graficul DSC-TG pentru eșantionul galben la încălzirea în etapa a doua.

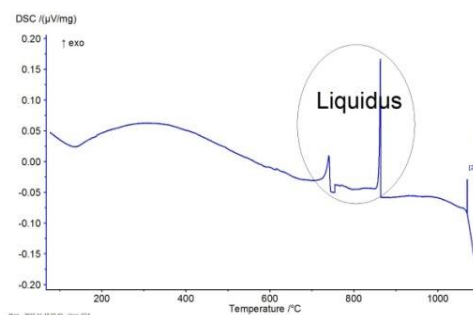


Figura 4.29. Graficul DSC-TG pentru eșantionul galben la răcirea în etapa a doua.

Etapa întâi. Pentru ambele eșantioane se observă o multitudine de evenimente exo- și endotermice. Acestea sunt rezultatul unor "eliberări" de materiale, prin vapori de Zn și Sn, precum și ale unor multiple transformări de fază. Pierderea de masă, la $T > 780^{\circ}\text{C}$, reprezintă un ordin de mărime de circa 20%.

Se observă că topirea începe la $T = 650^{\circ}\text{C}$ în eșantionul alb, figura 4.25 și $T = 711^{\circ}\text{C}$ în eșantionul galben (Figura 4.26).

Etapa a doua. Pentru ambele eșantioane se observă că aliajul are un interval *liquidus* destul de larg (vezi curbele de răcire): $T=650-800^{\circ}\text{C}$ pentru eșantionul alb (Figura 4.25) și $T=700-860^{\circ}\text{C}$ pentru eșantionul galben (Figura 4.29).

Punctul de topire și pierderile de material se situează aproximativ la același ordin de mărime: $T=740.6^{\circ}\text{C} / 0.017626\text{ mg}$ pentru eșantionul alb (Figura 4.24) și $T=730.5^{\circ}\text{C} / 0.011101\text{ mg}$ pentru eșantionul galben (Figura 4.28).

4.5 Simularea comportării la încălzire-răcire a învelișurilor

Simularea comportării la brazare a învelișurilor dezoxidante ale VIAg25SnSiPR, VIAg30SnR, VIAg40SnR s-a făcut pe termo-analizorul foto-microscopic de tip Leitz (Figura 4.30). Încălzirea epruvetelor, confecționate prin presarea maselor de învelire cu dispozitivul din dotarea instalației, s-a realizat în conformitate cu diagrama din Figura 4.31.



Figura 4.30. Microscop Leitz.

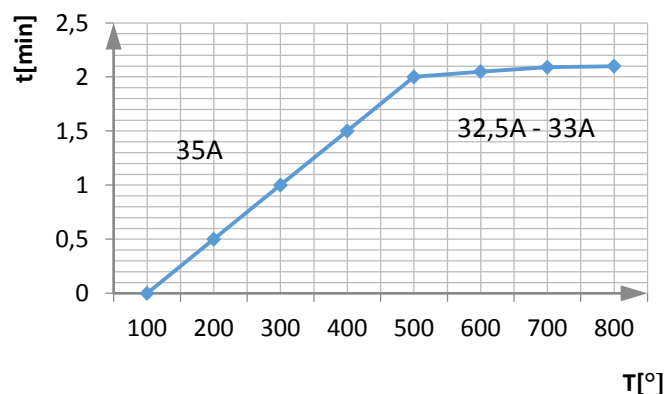


Figura 4.31. Diagrama de încălzire.

Vâscozitatea topirii s-a apreciat indirect, prin intervalul de temperatură în care înălțimea epruvetelor, cercetate pe aparatul Leitz, se reduce de la $h=3,5$ diviziuni la $h=0,25$ diviziuni, denumit interval de curgere (ΔT_c). Vâscozitatea topirii și tensiunea superficială a zgurilor rezultate pot fi apreciate și prin unghiurile de umectare a suporturilor din alumina sinterizată, respectiv prin forma și aspectul amestecului lichid-solid la răcire.

Rezistența la șoc termic al învelișurilor, care depinde de coeficientul de dilatare termică, de coeficientul de conductibilitate termică și de coeficientul de difuzibilitate termică, este o caracteristică esențială pentru momentul introducerii vergelei în procesul de brazare, la $T \sim 450^{\circ}\text{C}$ și temperatura de curgere a topirii.

Temperaturile de topire și curgere a învelișurilor compozite, determinate experimental, sunt redată în tabelul 4.40 și figurile 4.32, 4.33, 4.34.

Tabelul 4.32. Temperaturile de topire și curgere ale învelișurilor compozite

Inveliș	Temperatura de topire [°C]	Temperatura de curgere [°C]	Interval de curgere [°C]	Figura
VIAg25SnSiPR	630	750	120	4.35
VIAg30SnR	600	720	120	4.36
VIAg40SnR	600	710	110	4.37

Rezultatele prezentate confirmă încadrarea caracteristicilor termice de topire a învelișurilor în prescripțiile tehnice ale SR EN 1045:2002 și în cele tehnologice de topire a învelișului cu $T \sim 50^{\circ}\text{C}$ sub temperatura de topire a vergelei și de menținere a stării lichide peste temperatura de început de solidificare a depunerilor metalice.

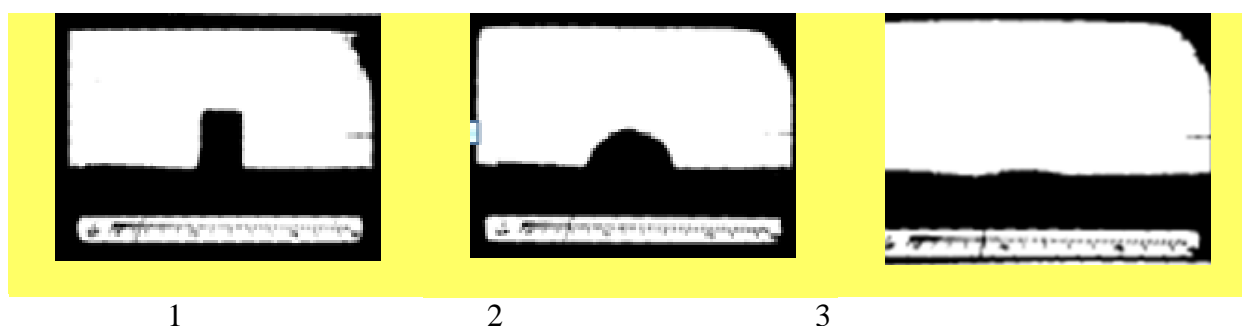


Figura 4.32. Fazele reprezentative de topire a învelișului VIAg25SnSiPR.

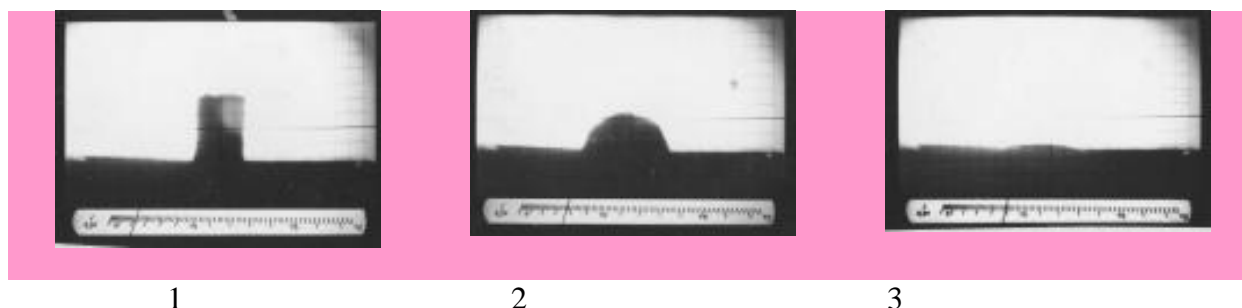


Figura 4.33. Fazele reprezentative de topire a învelișului VIAg30SnR.

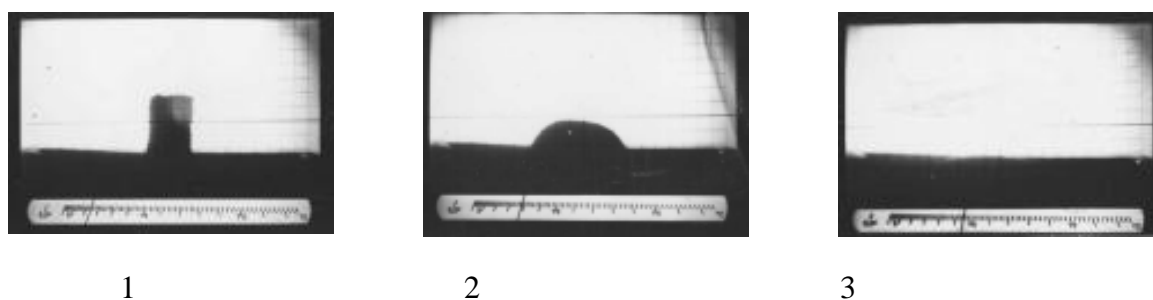


Figura 4.34. Fazele reprezentative de topire a învelișului VIAg40SnR.

Analiza imaginilor anterioare evidențiază următoarele:

- ❖ Rezistența la șoc termic, apreciată prin temperatura și forma epruvetei cu aspect de semisferă, poziția 2, este bună, fapt ce garantează lipsa defectelor de tipul desprinderilor de înveliș de pe vergea și al căderii bucăților solide pe materialele de brazat.
- ❖ Unghiul de umectare al topiturii pe suport, poziția 3, este mic, fapt ce demonstrează o fluiditate bună a topiturii și protecția materialelor de bază și de adaos.
- ❖ Grosimea topiturii de 0,5-1 mm, coroborată cu suprafața uniformă a acesteia, asigură necesarul de material dezoxidant pentru o bună protecție a suprafețelor umectate.

Concluzii

Cercetările efectuate s-au finalizat cu următoarele rezultate:

- a fost prezentată o metodă flexibilă de obținere a unor materiale de brazare cu aplicabilitate direcționată și costuri rezonabile;
- s-a stabilit o nouă direcție de cercetare și realizare de depuneri, constituite din două straturi, obținute printr-o singură topire. Direcția de cercetare este validată de experimentările de simulare a comportării la încălzire-răcire a aliajelor de brazare și a învelișurilor;
- s-a realizat o nouă generație 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;
- au fost efectuate studii pentru determinarea domeniilor de solidificare-topire pentru noile tipuri de vergele învelite. Pentru vergelele cu înveliș alb topirea a început la $T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ și pentru vergelele cu înveliș galben topirea a început la $T = 711\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pentru ambele eșantioane aliajul a avut un interval *liquidus* destul de larg (conform alurii curbelor de răcire), cu domeniul de valori: $T=650-800\text{ }^{\circ}\text{C}$ pentru eșantionul alb (Figura 4.25) și $T=700-860\text{ }^{\circ}\text{C}$ pentru eșantionul galben (Figura 4.29). Punctul de topire și pierderile de material s-au situat aproximativ la același ordin de mărime: $T=740.6\text{ }^{\circ}\text{C} / 0.017626\text{ mg}$ pentru eșantionul alb (Figura 4.24) și $T=730.5\text{ }^{\circ}\text{C} / 0.011101\text{ mg}$ pentru eșantionul galben (Figura 4.28).
- s-a demonstrat viabilitatea și aplicabilitatea pentru un nou procedeu de obținere a vergelelor învelite pentru brazare, caracterizat prin aceea că omogenizarea și extrudarea învelișului pe vergea se efectuează la $T= 50-60^{\circ}\text{C}$;
- s-a propus o metodă de identificare, prin culoare și marcări în depuneri, a vergelelor învelite pentru brazare, prin introducerea în învelișul decapant-dezoxidant a unor oxizi ușor de eliminat în zgură și a unor particule remanente în depuneri;
- Fișele tehnice ale produselor VIAg25SnSiPR, VIAg30SnR, VIAg40SnR, anexate(Anexa 4.1; Anexa 4.2; Anexa 4.3.)
- s-a proiectat și realizat o procedură de fabricație, în regim de asigurare a calității, a vergelelor VIAg25SnSiPR, VIAg30SnR, VIAg40SnR, (Anexa 4.4).
- s-a depus o cerere de brevet de invenție cu titlul Vergele învelite pentru brazare și procedeu de realizare, înregistrată la OSIM sub nr. A/00032/18.01.2016;
- s-a publicat și/sau susținut public la manifestări științifice de profil a lucrărilor elaborate în domeniu.

5. ELABORAREA ȘI TESTAREA PROCEDEELOR DE BRAZARE CU MATERIALE ACTIVANTE CHIMIC

5.1. Obiective tehnologice

Cercetările experimentale au avut ca obiectiv valorificarea rezultatelor anterioare prin elaborarea și calificarea unor tehnologii eficiente economic, de nișă, de importanță majoră pentru economia națională, dar 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 al 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.

5.2. Etapizarea procesului practic de brazare

Brazarea este un proces complex de difuzie și dizolvare limitată a materialelor de adaos, în și cu materialele de bază, în scopul realizării unor îmbinări nedemontabile între componentele constitutive ale ansamblului brazat. Practica brazării se derulează de ceva timp, dar în condiții insuficient documentate și personalizate pentru aplicații industriale. Din aceste considerente, programul de cercetare doctorală are, printre alte obiective, scopul de aducere de contribuții fundamentate științifice, având ca suport asigurarea condițiilor tehnice, tehnologice, inclusiv a unei game de materiale realizate într-o nouă concepție, aceea a utilizării de precursori activanți chimici.

Procesul de brazare cu vergele învelite, conform practicii curente, se derulează în 4 etape, distincte din punct de vedere fenomenologic și anume:

Etapa 1. Semifabricatele de asamblat, pregătite pentru brazare și poziționate în mod corespunzător cerințelor de realizare de îmbinări capilare, sunt încălzite la temperaturi de minim 450° C. Suprafețele componentelor de îmbinat trebuie să asigure interstițiu la care să fie optim fenomenul de penetrare prin capilaritate a materialului de adaos.

Etapa 2. Semifabricatele anterioare, împreună cu materialele de adaos, sunt încălzite în continuare până la topirea învelișului dezoxidant al verzelelor învelite. Fenomenul are loc la o temperatură inferioară celei de topire a aliajului de brazare. După protejarea și dezoxidarea zonei de brazat, se continuă încălzirea până la temperatura de topire a materialului de adaos, care nu trebuie să depășească temperatura de topire a materialelor de bază.

Etapa 3. Aliajul de brazat topit se „infiltrază” în rostul creat între suprafețele dezoxidate ale materialelor de bază și, sub acțiunea tensiunilor superficiale și a efectelor termice, generează procesele de difuzie și dizolvare, ce asigură obținerea unor îmbinări de calitate.

Etapa 4. Solidificarea materialului de adaos în rost se face prin răcire controlată, încât să nu provoace șocuri termice, distructive, în materialele de bază și tensiuni remanente semnificative, în îmbinare.

Procedul, de uz general, de brazare cu vergele învelite cu flacără oxi-gaz, este de tip secvențial [Onzawa, 1988] [Schwartz, 2003].

Structura logică, elaborată pe baza principiilor sistemice și a informațiilor din literatură [Heuser, 2008] [Koukal, 2008] [Matthey, 2001], este prezentată în Figura 5.1.

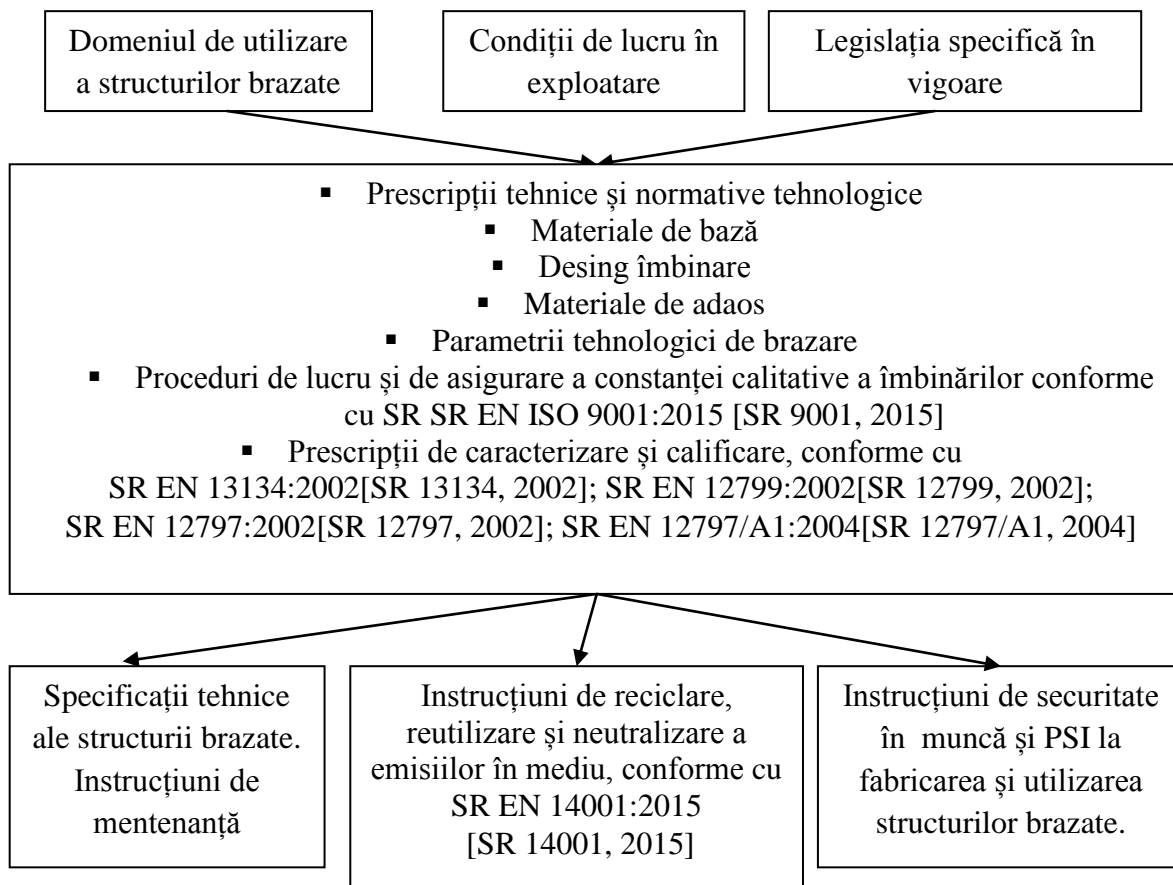


Figura 5.1. Structura logică a procedurii de brazare.

Intrările în proces se stabilesc în funcție de prescripțiile impuse prin legislația specifică în vigoare pentru domeniul de utilizare în exploatare a structurilor brazate și de necesitatea socială a acestora.

Corelația funcțiilor de proces se face astfel încât indicele de cost-calitate al structurilor brazate să fie competitiv în raport cu ofertele punctuale ale pieței mondiale, în condițiile asigurării unor:

- coeficienții de siguranță în exploatare stabiliți pe principiile dezvoltării durabile și al managementului de risc;
- asigurarea nealterării sănătății operatorilor, în condiții de securitate în muncă;
- tehnologii de recuperare și reciclare a structurilor brazate la scoaterea din uz a acestora, accesibile și ieftine;
- emisii în mediu, de poluanți la fabricație, respectiv la utilizare, în limitele RoHS - Restriction of Hazardous Substances Directive 2002/95/EC [ROHS, 2002];
- metode eficiente și moderne de neutralizare a poluanților.

Ieșirile din sistem includ instrucțiunile de utilizare și mentenanță a produsului în condiții de funcționare în termenul de garanție. Legislația internațională în domeniul fabricării și utilizării materialelor pentru brazare este deosebit de fermă și vizează protecția mediului sub diverse aspecte. Astfel, în țara noastră sunt în vigoare Legea 265/2006 – Legea protecției mediului, Legea 107/2013 - Legea apelor, și a normativelor obligatorii domeniilor de securitate și sănătate în muncă, PSI. În cazul brazării cu aliaje ce conțin metale prețioase este obligatorie respectarea legii nr. 261/2002 - Privind regimul metalelor prețioase.

În mod practic, brazarea cu materiale activante chimic trebuie să se desfășoare strict în limita prescripțiilor tehnologice de topire a învelișului vergelei, material de adaos. Temperatura este inferioară, cu cca. 50°C, celei de topire a aliajului de brazare al vergelei. Astfel se prelungește durata proceselor de difuzie și dizolvare. Efectele acestui fapt sunt de generare de straturi tampon, cu capabilitate ridicată de difuzie și dizolvare, în prima etapă, în materialele de bază, respectiv în etapa 2, cu aptitudini ridicate de formare de soluții solide, indisolubile, cu materialele de adaos. Astfel se asigură proprietăți adecvate de rezistență la condițiile de exploatare.

Calitatea îmbinărilor brazate este apreciată prin răspunsul acestora față de cerințele tehnice prescrise a structurii brazate, stipulate în procedurile de caracterizare și calificare a ansamblului brazat la finalizarea fabricației și cele de mentenanță în exploatare. Inspecțiile de efectuat și metodologiile de realizare a acestora, la manufacturare, în cazul structurilor de uz general, sunt menționate în SR EN 13134:2002[SR 13134, 2002]; SR EN 12799:2002[SR 12799, 2002]; SR EN 12797:2002[SR 12797, 2002]; SR EN 12797/A1:2004[SR 12797/A1, 2004]. Specificațiile tehnice pentru perioada de utilizare a structurilor brazate se elaborează de către proiectant, în funcție de evoluția în timp a produsului sub acțiunea sarcinilor din exploatare.

Costurile structurilor brazate sunt determinate de cheltuielile cu materiile prime, de manopera aferentă fabricației, de cheltuielile indirecte, de organizarea producției, respectiv de neutralizare a deșeurilor. Ponderea în costul materialelor de adaos tradiționale o are argintul, conținut de vergea. Prin cercetarea doctorală s-a avut ca obiectiv realizarea de materiale de adaos cu conținut redus de argint prin înlocuirea cu materiale activante chimic, relativ ieftine. De exemplu, pentru realizarea îmbinărilor, în rost adânc, dintre materiale sensibile la absorbția de gaze, se utilizează, în înveliș, un activant cu capacitate ridicată de dezoxidare și fluidizare a băii, care poate înlocui câteva procente de argint din vergea.

5.3. Experimentări pentru realizarea și caracterizarea îmbinărilor de tip țeavă de oțel în țeavă de cupru

Domeniul de aplicare: industria producătoare de utilaje frigorifice și gaze tehnice, inclusiv utilizarea acestora.

În exploatare, îmbinările sunt supuse la oboseală termomecanică, combinată cu coroziune în mediul gazos în amestec cu vapori a fluidului de răcire, cu presiuni de max. 30×10^4 Pa.

Materialele constitutive ale îmbinărilor eterogene, de tip țeavă de oțel în țeavă de cupru, prezintă caracteristici fizico-chimice mult diferite, care influențează semnificativ procesele de realizare a îmbinărilor brazate.

Importanță majoră are evoluția modificărilor volumetrice, care, în etapele de încălzire ale ansamblului, influențează geometria și mărimea rostului.

Coeficienții de dilatare, conductivitate termică și temperaturile de recoacere sau de recristalizare sunt caracteristici favorizante pentru modificarea rosturilor.

Coeficienții de dilatare α și conductivitatea termică λ a cuprului, respectiv a oțelului, sunt variabili cu creșterea temperaturii, în sensul că α crește, iar λ scade [Trușculescu, 2008] [Trușculescu, 2009].

Modificarea dimensională a rosturilor, ce conțin aliajul de brazare în curs de solidificare, generează modificări a raportului dintre tensiunile și deformațiile remanente din îmbinare.

Sub influența mediului inconjurător, în timpul procesului de brazare, metalele de bază și cele de adaos pot fi impurificate prin absorbție de gaze și difuzie a unor elemente ce pot forma eutectici nemetalici sau compuși intermetalici.

Materialul sensibil, în cazul de față, este cupru, care dizolvă, la încălzire, elemente reactive, ca oxigenul, sulful, fosforul, selenium și telurul [Trușculescu, 2009], care formează compuși chimici, fragili, ce pot constitui amorse de fisuri, cu capabilitate ridicată de dezvoltare sub acțiunea ciclurilor

termomecanice din exploatare combinate cu tensiuni reziduale. Semifabricatele din cupru sunt folosite în stare semiecruisată, indusă de prelucrarea rostului prin mandrinare.

5.3.1. Condiții tehnice

Rezistența la rupere a îmbinării brazate trebuie să fie mai mare decât rezistența materialelor de bază (MB) din componența îmbinării.

Îmbinările trebuie să fie etanșe la valori ale presiunilor de gaz de 60×10^4 Pa, presiune ce asigură un coeficient de siguranță 2, a îmbinării față de eventualele scăpări de gaz.

Materialele de bază, de tip tubular, obținute prin laminare și calibrare pe dorn, sunt utilizate în stare semitare. Țevile de cupru pot fi utilizate și în stare moale, stare care favorizează prelucrarea rostului în condițiile în care rezistența la rupere a țevii de cupru este acoperitoare pentru condițiile din exploatare.

Caracteristicile fizico-chimice ale materialelor de bază sunt prescrise prin EN 10025:2004 [EN 10025, 2004] pentru oțel clasa S235JR și SR EN 1978:2001 [SR 1978, 2001], pentru cupru (tabelul 5.1).

Tabelul 5.1. Compoziția chimică a materialelor utilizate.

Marcaj		Compoziție chimică a MB [% masice]						R _m [N/mm ²]
		C	Mn	Si	P max	S max	Alte	
Oțel S235JR	Determinat	0,12	1,35	0,72	0,025	0,015	Fe	480
	Prescris	Max0,21	Max.1,5	---	0,055	0,055	---	370..510
Cupru tras la rece	Determinat	---	---	---	0,0002	---	99,99%Cu	430
	Prescris	---	---	---	0,0003	---	99,99%Cu	400..490

Determinarea compoziției chimice s-a făcut pe cale spectrală, iar valorile determinate sunt conforme cu cele prescrise.

5.3.2. Realizarea îmbinărilor brazate

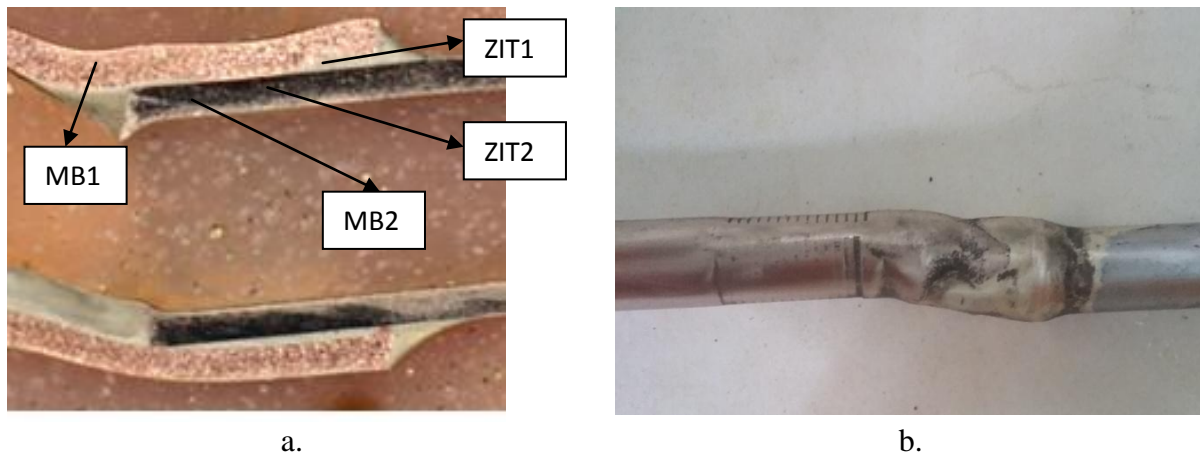
Materialele de adaos (MA) se aleg cu respectarea condițiilor:

- capacitate ridicată de umectare a MB, coroborată cu fluiditate ridicată și o bună difuzie în cupru și oțel;
- rezistență adecvată la coroziune, în mediul de lucru;
- productivitate ridicată la depunere și prețuri rezonabile;
- zguri și reziduuri gazoase în limitele acceptate prin legislația în vigoare, solubile în apă și ușor de neutralizat.

Condițiile mai sus menționate sunt îndeplinite de noua generație de vergele VAg25SnSiPR, realizate și prezentate la punctul 4.1.

Proiectarea îmbinării brazate s-a realizat pe principiul realizării unor îmbinări capilare, cu rezistență ridicată la rupere și costuri reduse (Figura 5.2) [BinchiciuE, 2014d].

În acest scop s-a stabilit rostul de 0,1..0,15 mm realizat prin mufarea pe dorn a țevii de cupru (Figura 5.2.a). Poziționarea subansamblelor în vederea brazării s-a făcut după o examinare prealabilă a suprafețelor de braț și a bavurilor rezultate la debitare. Deficiențele constatate au fost eliminate, iar poziționarea corectă a fost realizată cu un dispozitiv de centrare. Verificarea constanței geometrice a rostului s-a făcut cu ajutorul unor calibre cu grosimea de 0,1mm



a. b.
 Figura 5.2. Îmbinare de tip țevă de oțel țevă de cupru.
 a) proiectare rost; b) îmbinare eterogenă.

În vederea încălzirii și a depunerii materialelor de adaos în rost, s-a procedat la alegerea becului și la reglarea caracterului ușor carburant al flăcării oxo-acetilenice (Figura 5.3).



a. b.
 Fig. 5.3. Reglarea flăcării oxo-acetilenice:
 a) flacără oxo-acetilenică b) îmbinări brazate și echipamente de lucru

Temperatura de depunere a materialelor de adaos în rost, determinată cu piometrul cu fascicul laser, (Figura 5.2.b) a fost de 655..780°C. Îmbinarea (Figura 5.2.b) a fost curățată de zgură prin periere și depasivată prin spălare cu apă caldă și soluție depasivantă. Din îmbinare s-au prelevat probe și epruvete pentru caracterizarea produsului, prin încercări nedistructive și distructive, conforme cu SR EN 13134:2002 [SR 13134, 2002].

5.3.3. Caracterizarea îmbinării brazate

În scopul stabilirii gradului de reproductibilitate a procedurii de brazare, descris anterior, s-a procedat la realizarea unei serii de 24 de îmbinări, în condiții similare cu execuția îmbinării de test. Acestea au fost supuse examinării vizuale în doua etape, în stadiul de semifabricat și produs finit (conform SR EN 12799:2002) [SR 12799, 2002].

Criteriile de acceptabilitate la examinarea vizuală constau în:

- curățirea la luciul metalic a suprafețelor din îmbinare și a zonelor adiacente, pe o lungime de minim 3g, unde „g” este grosimea însumată a semifabricatelor de îmbinat;
- abateri ale rostului, în limitele realizării unor îmbinări capilare;
- continuitate integrală a zonelor de umplere și asigurare a etanșeității;

- zone de umplere, concave, cu defecte admise cu lungimi de max. 0,5mm;
- exces de material de adaos pe lungimi de max 0,5mm;
- suprafețe cu dimensiuni erodate sub acțiunea fluxului decapant cu diametrul max. 0,5mm.

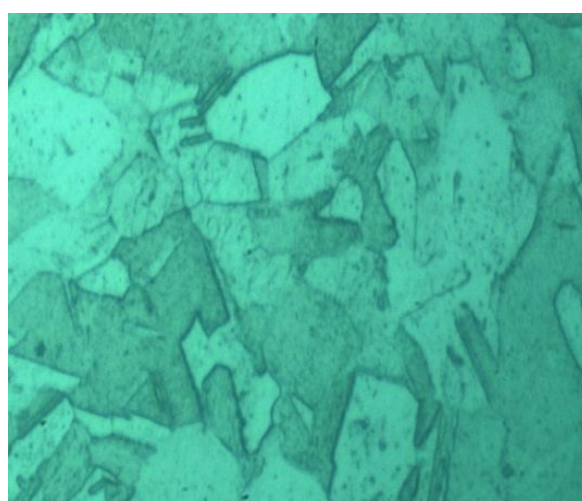
Controlul vizual, a lotului de 24 de îmbinări, nu a evidențiat imperfecțiuni de tipul nealinierii, al lipsei de umplere, al golurilor, etc., cu dimensiuni mai mari de 0,5mm. Aceste constatări validează procedeul din punctul de vedere al examinării vizuale.

Din proba de test s-au prelevat, prin debitare mecanică, epruvete pentru efectuarea de examinări structurale și de microduritate, conform cu SR EN 12797:2002 [SR 12797, 2002]. Epruvetele destinate analizelor structurale și de microduritate au fost executate conform STAS 4203-74 [STAS 4203, 1974], iar atacul chimic s-a efectuat conform CR12361 [CR 12361, 2003].

Examinarea microscopică este conformă cu SR 5000-97 [STAS 5000, 1997], STAS 5500-74 [STAS5500, 1974]. Analiza structurală a fost efectuată pe microscopul optic, la 100X și la 500X figurile 5.4, 5.5, 5.6, 5.7. Marcajul MB1 s-a utilizat pentru cupru, iar marcajul MB2 pentru oțel.

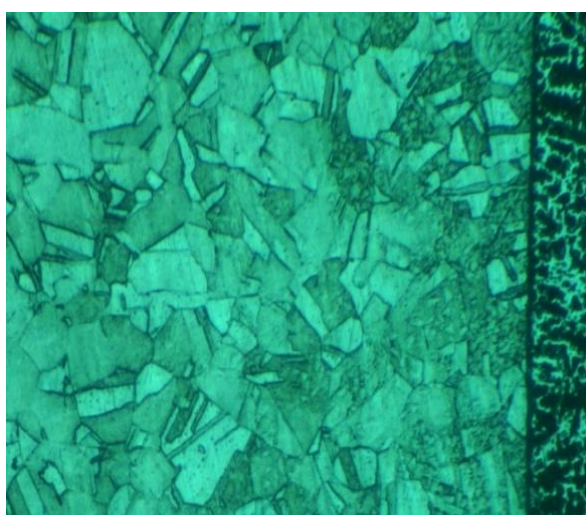


a) [atac E1, 100X].

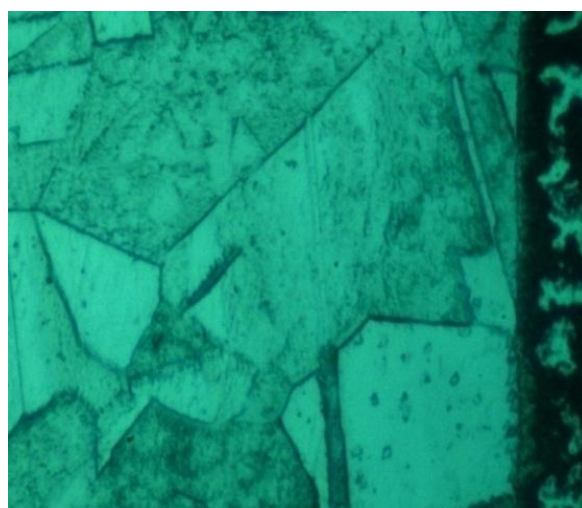


b) [atac E1, 500X].

Figura 5.4. MB1 – Cupru.

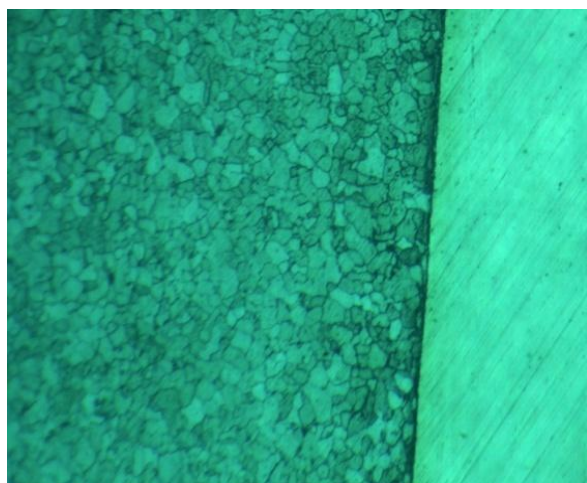


a) [atac E1, 100X].

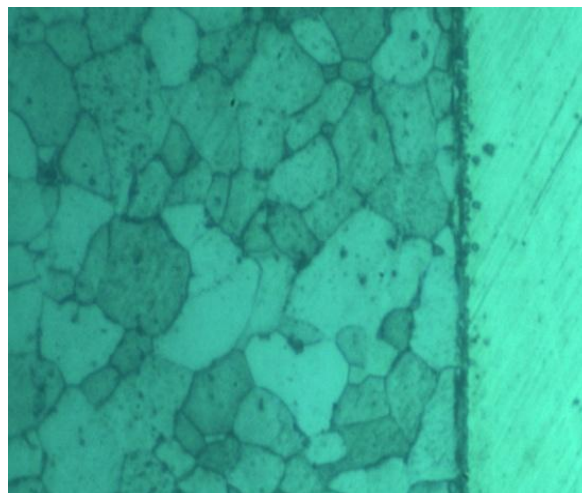


b) [atac E1, 500X].

Figura 5.5. ZIT1 – Cupru.

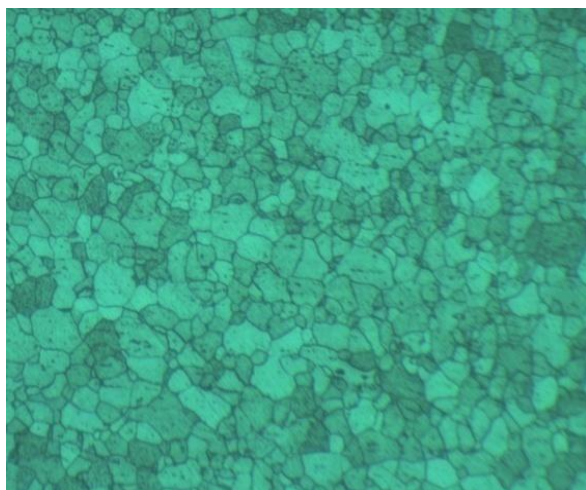


a) [atac Nital 2%, 100X].

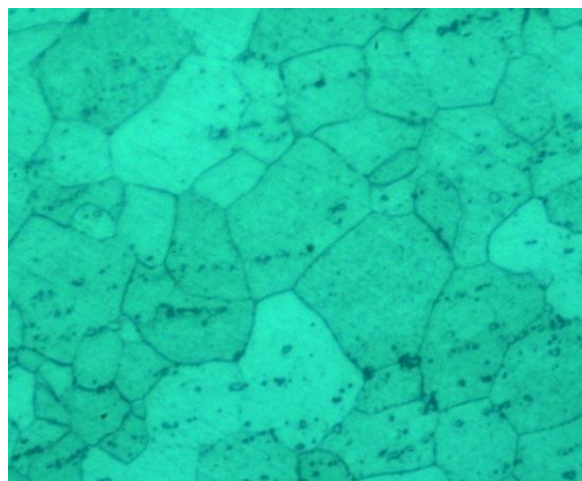


b) [atac Nital 2%, 500X].

Figura 5.6. ZIT2 – Oțel.



a) [atac Nital 2%, 100X].



b) [atac Nital 2%, 500X].

Figura 5.7 MB2 – Oțel.

Rezultatele obținute sunt redate în tabelul 5.2.

Tabelul 5.2. Rezultatele examinărilor structurale.

Examinare microscopică SR EN 12797:2002; STAS 5500-74; [100X; 500X]		Zone examine	Nr. fig.
Constituenți SR 5000-97	Imperfecțiuni SR EN 5500-74, SR EN 12797:2002		
Soluție solidă α Cu-P, cu particule de oxizi	Nimic înregistrabil	MB1	5.4
Soluție solidă α Cu-P, cu particule de oxizi	Nimic înregistrabil	ZIT1	5.5
Ferită și perlită	Nimic înregistrabil	ZIT2	5.6
Ferită și perlită	Nimic înregistrabil	MB2	5.7

Rezultatele examinărilor structurale la mărire de 100X au evidențiat lipsa imperfecțiunilor, stipulate în SR EN 12797:2002 [SR 12797, 2002], iar cele la 500X au scos în relief structura zonei de difuzie dintre materialele de bază și depuneri. Examinările structurale au fost însoțite de cele sclerometrice prin metoda Vickers HV0,1 (tabelul 5.3).

Tabelul 5.3. Incercări de duritate.

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

Incertitudinea extinsă de măsurare a durității: $U = 2,14\%$.

Măsurătorile de duritate confirmă structurile decelate.

Determinarea comportării îmbinării brazate la solicitări de întindere s-a făcut prin metoda de încercare la tracțiune, conform cu SR EN ISO 6892-1:2010 [SR 6892, 2010] metoda B, pe o mașină MU100CN, tip ZD10190. Rezultatele încercării sunt redare în tabelul 5.4 și Figura 5.8.

Tabelul 5.4 Incercarea la tracțiune.

Marcaj epruvetă	Diametrul inițial d_0 [mm]	Forța maximă F_{max} [N]	Zona de rupere	Nr. fig.
Cu-OL	6	890	MB (OL)	5.12



Figura 5.8. Epruvetă solicitată la tracțiune.

Ruperea în oțel se explică prin degradarea structurii de laminare, prin recoacere la $T = 500...700^{\circ}\text{C}$ la brazare și recristalizare a cuprului la răcire în intervalul de temperatura $200...300^{\circ}\text{C}$. Ruperea este ductilă cu o reducere a secțiunii prin deformare plastică cu 33%, care, coroborată cu valorile de microduritate, evidențiază riscuri minime de degradare, prin explozie, a îmbinării sub acțiunea presiunilor din exploatare.

Testul de etanșare s-a executat pe o instalație dotată cu echipamente de măsurare a presiunii, pe durată de 24 ore, la o valoare de încercare de 60×10^4 Pa. Pierderile de aer după expirarea perioadei de încercare au fost nule, fapt ce demonstrează că îmbinarea este etanșă.

Testele efectuate validează procedeul de brazare și justifică propunerea de calificare a acestuia, conform SR EN 13134:2002 [SR 13134, 2002].

5.4. Experimentări pentru realizarea și caracterizarea îmbinării în rost adânc.

Domeniul de aplicare: industria producătoare de scule compozite de tip ranforsant din carburi sinterizate pe suport de oțel. În speță sunt vizate experimentări pentru 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 asphalt.

Elementul activ al mașinilor pentru decopertare asphalt este dintelul clasic de freză, alcătuit din corpul dintelui (1), vârful dintelui (2), materialul de brazare (3), elementul elastic de fixare în suport (4) și suportul dintelui de freză (5) (Figura 5.9) [MATFREZ, 2012] [Iovănaș, 2012].

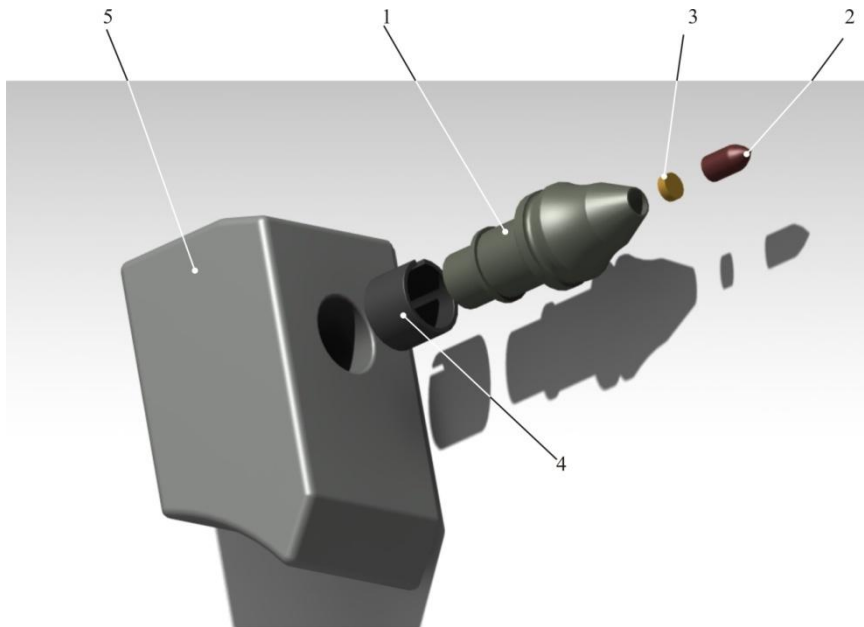


Figura 5.9. Elementele componente ale dintelui clasic de freză [33]:
1) corp dinte; 2) vîrf din CW; 3) material de brazare; 4) suport; 5) suportul dintelui de freză.

Soluția aferentă brevetului RO129863, [Brevet, 2014] pentru implementare în producție, constă în :

- ❖ realizarea în aceeași etapă a vârfului ranforsant (2) prin sinterizare din carburi de wolfram și a suportului dinte (1) din oțel slab aliat cu crom, prin turnare sau forjare de precizie;
 - ❖ brazarea vârfului ranforsant în suportul dinte;
 - ❖ încărcarea prin sudare, cu depuneri dure rugoase a suportului dinte în zona adiacentă vârfului.
- Aplicarea soluției, în curs de brevetare, impune rezolvarea următoarelor probleme:
- eliminarea sau reducerea decarburării, și/sau a corodării prin oxidare a ranforsantului, sub acțiunea sursei de încălzire la brazare;
 - asigurarea compatibilității la brazare, cu flacără oxo-acetilenică, a materialelor de bază cu cele de adaos, în condiții de solicitare intensă la eforturile ciclurilor de dilatare contracție a suportului dinte, a ranforsantului la brazare și la depunerea stratului de îmbinare;
 - asigurarea temperaturii de demontare a îmbinării, superioară celei de încălzire a ansamblului brazat la realizarea îmbinării.

5.4.1. Condiții tehnice

Cerințele tehnice specifice produselor vizează [BinchiciuE, 2014]:

- constrângere prin depunere de strat rugos pe suportul îmbinării [Bauer, 2008],
- îmbinări capilare cu rosturi integral umplute cu aliajul de brazare,

- cuțite de freză ranforsate cu vârfuri din carburi de wolfram (CW), sinterizate fără defecte de tipul fisurilor și a zonelor decarburate sau corodate prin oxidare;
- materiale de bază, din categoria oțelurilor slab aliate cu crom, pentru suportii cuțitelor și carburi de wolfram, sinterizate cu lianți de cobalt sau nichel, pentru ranforsanți.

Caracteristicile fizico-chimice prescrise și determinate, pe lotul de test, pentru materialele de bază sunt redată în tabelele 5.5, 5.6, 5.7.

Tabelul 5.5. Compoziția chimică a suportului.

Marcaj		Elemente constitutive [% masice]							
		C	Mn	Si	Cr	Ni	S	P	Bază
Forjat	Prescris	0,95..1,10	0,90..1,20	0,40..0,65	1,30..1,65	Max. 0,30	0,020	Max. 0,027	Fe
	Determinat	1,03	0,95	0,45	1,42	0,21	0,020	0,018	Fe
Turnat	Prescris	0,26..0,34	0,30..0,60	--	0,80..2,20	1,80..2,20	0,020..0,040	Max. 0,35	Fe
	Determinat	0,52	1,4	0,62	2,8	0,12	0,033	0,029	Fe

Semifabricatul utilizat pentru forjarea suportilor cuțit freză a fost debitat din bare de oțel pentru rulmenți.

Compozițiile chimice determinate spectral, cu programul Oțel pentru scule, se încadrează în cele prescrise.

Tabelul 5.6. Valorile de duritate ale suportului.

Lot produs	Duritate HRC				
Forjat	45	45	48	50	53
Turnat	48	45	49	45	46

Coeficientul de dilatare termică a suportilor, confecționați din oțelurile prezentate, este variabil cu temperatura și este cuprins în intervalul $12,19...19,4 \times 10^6$ [1/grad], la temperaturi cuprinse între $0...1200^\circ\text{C}$ [Trușculescu, 2008].

Ranforsanții utilizați în ambele situații sunt din categoria aliajelor dure, produse prin metalurgia pulberilor, de tipul VC-TiC-Co. Pentru teste s-au utilizat, din considerente de rezistență la încovoire și preț de cost, vârfuri din categoria P30, cu caracteristicile din tabelul 5.7 [Mitelea, 1999] în stare neafectată termic.

Tabelul 5.7 Proprietățile aliajelor VC-TiC-Co.

Grupa	Compoziția chimică [%]			Valorile medii ale caracteristicilor fizico-chimice			
	WC	TiC	Co	Duritatea HV [daN/mm ²]	Rezistența la încovoire [N/mm ²]	Rezistența la compresiune [N/mm ²]	Coeficientul de dilatare termică $\times 10^6$ [1/grad]
P30	82	8	10	1500	1700	5000	5,5

Caracteristicile tehnice furnizate de producătorii de materiale și cele determinate experimental evidențiază încadrarea în prescripții.

5.4.2. Realizarea îmbinărilor brazate

Materialele de adaos (MA) se aleg cu respectarea cerințelor:

- capacitate ridicată de umețare a MB, coroborată cu fluiditate ridicată și o bună difuzie în vârful din carburi de tip P30 și în oțelurile din constituția suportului cuțit (tabelul 5.5);
- capabilitate ridicată de atenuare fără fisurare a tensiunilor și deformațiilor determinate de încălzirile succesive, la brazare și la depunerea stratului de material suport, în condițiile de diferențe mari între variațiile coeficienților de dilatare termică;
- capacitate ridicată de umețare a carburilor sinterizate și coeficient ridicat de fluiditate;
- zguri și reziduuri gazoase în limitele acceptate prin legislația în vigoare, solubile în apă și ușor de neutralizat.

Condițiile mai sus menționate sunt îndeplinite de noua generație de vergele VIAg40SnR, realizate și prezentate la punctul 4.3.

Designul îmbinării s-a stabilit pe principiul realizării unor îmbinări capilare, cu rezistență ridicată la uzare prin abraziune sub presiune ridicată și costuri reduse (Figura 5.14) [MATFREZ, 2012] [Brevet, 2014]. În acest scop s-a ales un rost de 0,1..0,15 mm, realizat prin prelucrarea mecanică a suportilor din oțel, în funcție de cotele finale ale ranforsanților. Poziționarea subansamblelor în vederea brazării s-a făcut după o examinare prealabilă a suprafețelor de brazat și a bavurilor rezultate la prelucrare. Deficiențele constatate au fost eliminate, iar poziționarea corectă a fost realizată cu un dispozitiv de centrare. Verificarea constanței geometrice a rostului s-a făcut prin calibrare, cu calibre cu grosimea de 0,1mm. În vederea încălzirii și a depunerii materialelor de adaos în rost, s-a procedat la alegerea becului și la reglarea caracterului flăcării oxi-acetilenice. Pentru evitarea decarburării și a oxidării ranforsanților din carburi sinterizate, la încălzire, s-a utilizat o flacăra carburantă și o protecție a vârfului ranforsant dintr-un amestec de grafit cu alumină și silicat de sodiu, uscat și calcinat. Depunerea stratului de protecție, în stare umedă, s-a realizat prin periere cu perie rotativă metalică.

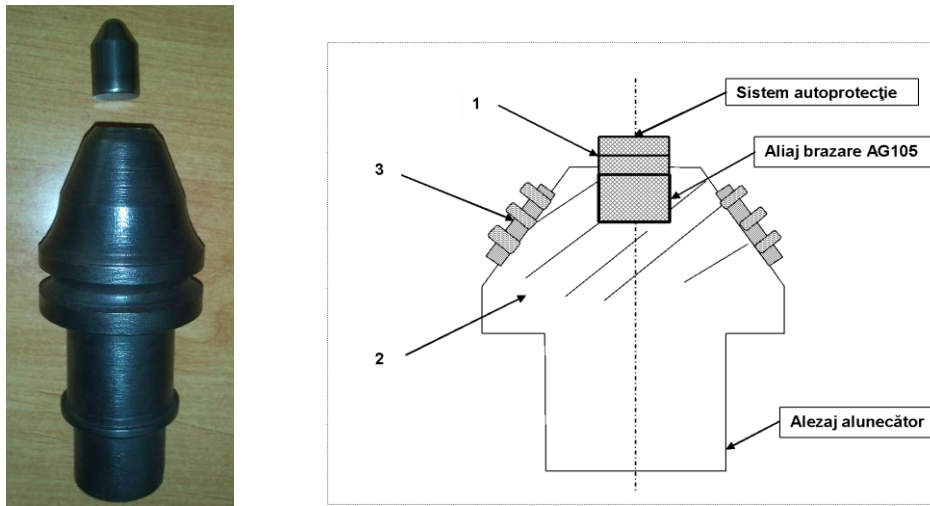
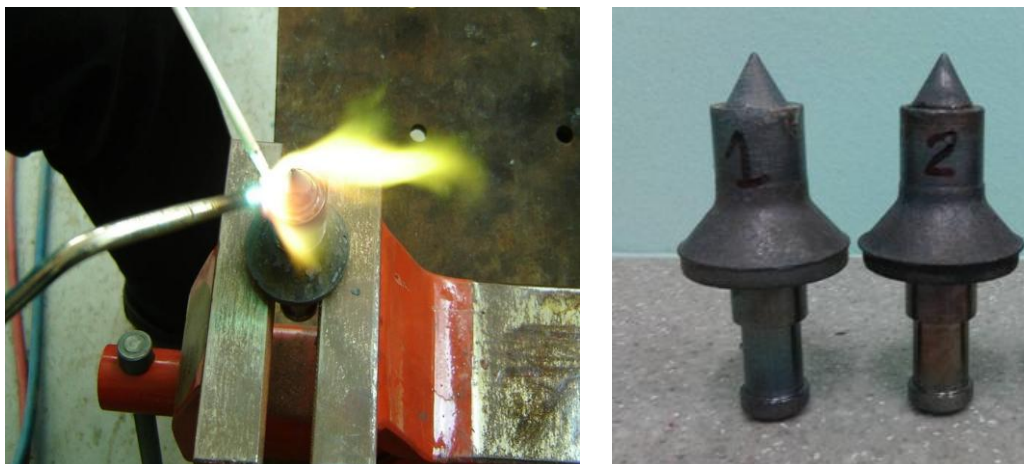


Figura 5.10. Cuțit de freză pentru decopertat asfalt:

- 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.

Temperatura de depunere a materialelor de adaos în rost, măsurată cu pirometrul cu fascicul laser, fost de 625...780°C. Îmbinarea astfel realizată a fost curățată de zgură prin periere și depasivată prin spălare cu apă caldă și soluție depasivantă (Figura 5.11) [MATFREZ, 2012].



a.

b.

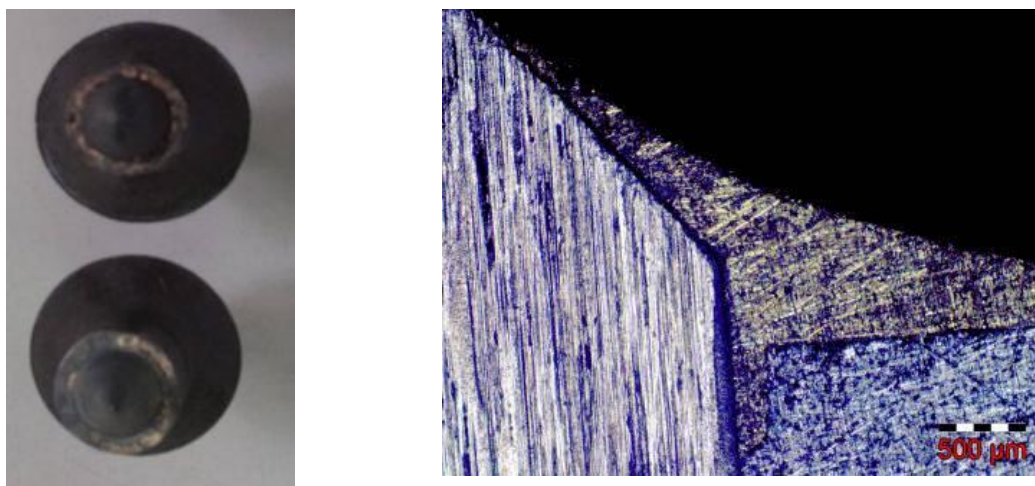
Figura 5.11 Îmbinări brazate cu flacără de gaze:

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

Din îmbinarea realizată s-au extras probe și epruvete pentru caracterizarea produsului, prin încercări nedistructive și distructive, conform SR EN 13134:2002 [SR 13134, 2002].

5.4.3. Caracterizarea îmbinării brazate

În scopul stabilirii gradului de reproductibilitate a procedurii de brazare, descris la punctul 5.4.2, s-a procedat la realizarea unor serii de 24 de îmbinări, pentru fiecare variantă de suport, în condiții similare cu execuția îmbinării de test (Figura 5.12). Acestea au fost supuse examinării vizuale în două etape, în stadiul de semifabricat, respectiv produs finit (conform SR EN 12799:2002) [SR 12799, 2002].



a.

b.

Figura 5.12 Îmbinare brazată:

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

Criteriile de acceptabilitate la examinarea vizuală sunt:

- curățirea la luciul metalic a suprafețelor de îmbinat și a zonelor adiacente;
- abateri la dimensiunile rostului, în limitele realizării unor îmbinări capilare: 0,1..0,15mm;
- continuitate integrală a zonelor de umplere în vedere frontală;
- zone de umplere, concave, cu defecte admise cu lungimi de max. 0,5mm;
- exces de material de adaos pe lungimi de max 0,5mm;
- suprafețe cu dimensiuni erodate sub acțiunea fluxului decapant cu diametrul max. 0,5mm.

Examinarea vizuală a evidențiat, pe 2 probe din 48, discontinuități de tipul porilor și a unor discontinuități de flux aderent (Figura 5.12.a). Inspecția probelor cu defecte acceptabile, în secțiune, a evidențiat o aderență bună a materialelor de adaos la materialele de bază și unghiuri mici de racordare între acestea (Figura 5.12.b) [MATFREZ, 2012].

Examinarea vizuală a lotului de 24 de îmbinări nu a evidențiat imperfecțiuni de tipul nealinierii, a lipsei de umplere, a golurilor etc., cu dimensiuni mai mari de 0,5mm, constatare ce validează procedeul din punctul de vedere al controlului vizual.

Din proba de test s-au prelevat, prin debitare mecanică, epruvete pentru efectuarea de examinări structurale și de microduritate, conform cu SR EN 12797:2002 [SR 12797, 2002]. Epruvetele destinate analizelor structurale și de microduritate au fost executate conform STAS 4203-74 [STAS 4203, 1974], iar atacul chimic s-a efectuat pe epruvetele adecvat pregătite pentru examinare metalografică. Examinările metalografice și sclerometrice au urmărit evidențierea neconformităților din zonele de trecere dintre materialele de bază și cele de adaos. Cercetarea materialului din componența ranforsantului, influențat de procesul de brazare, pe microscopul optic [MATFREZ, 2012] nu evidențiază defecte de tipul fisurilor (Figura 5.13).

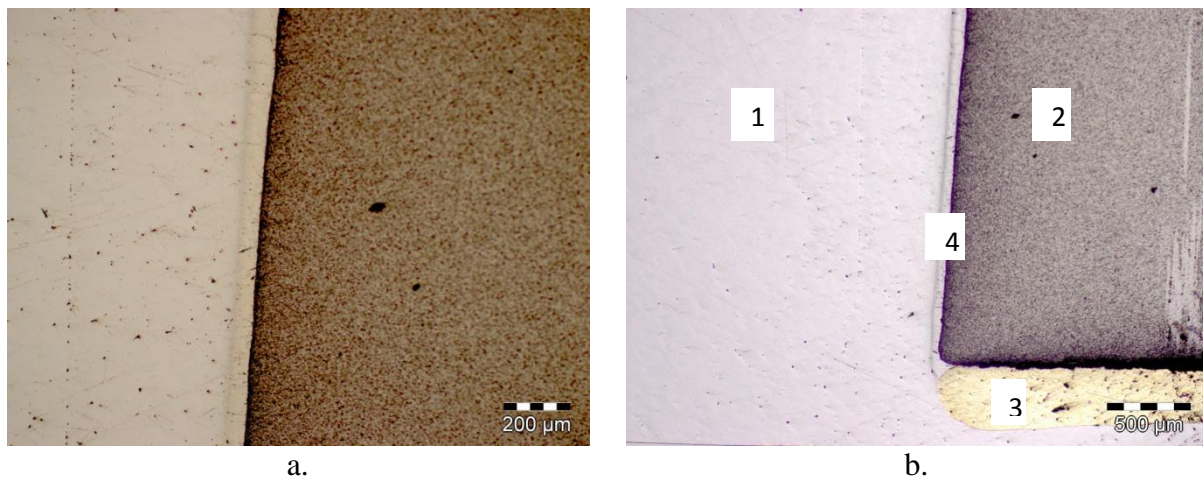


Figura 5.13 Imagini de analiză metalografică;

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

În zona laterală a îmbinării se observă o distribuție uniformă a aliajului de brazare în interstițiul rostului (Figura 5.13 a).

În zona influențată termic (Figura 4.13 b) se observă migrări ale carbonului spre metalul de bază cu extinderi reduse, fapt favorizant pentru rezistența îmbinării. Surplusul de aliaj pentru brazare s-a acumulat în zona inferioară a rostului practicat în suport. O precizie mai bună a geometriei rostului permite reducerea consumului de material de adaos.

Rezultatele analizelor metalografice ale îmbinării, în zona de trecere material de adaos - suport cuțit, influențat de procesul de brazare, sunt redată în Figura 5.14.

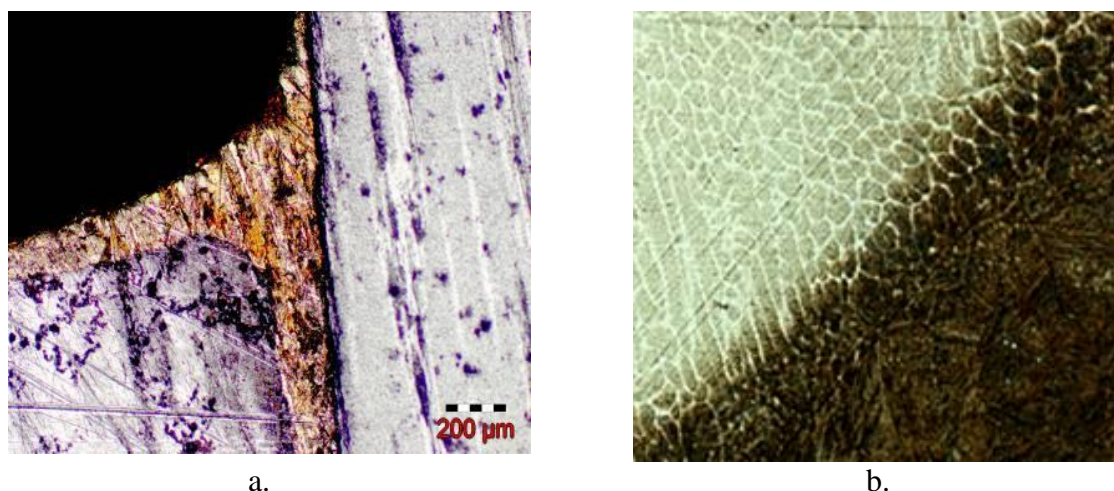


Figura 5.14 Analiza micrografică a zonei de îmbinare în secțiune transversală [100X]:
a) zonă de trecere suport cuțit MA 100X; b) zonă MA-MB suport cuțit 100X.

Se constată o pătrundere prin capilaritate a materialului de brazare în interstițiul rostului și o finisare a granulației structurii de revenire a metalului de bază, în zona adiacentă a materialului de adaos, fenomen ce poate fi explicat prin suprapunerea efectului ciclului termic produs la brazare cu cel al tratamentelor termice de revenire ale suporturilor, în regim de semifabricat.

Analiza metalografică a fost însoțită de determinări de duritate, prin metoda Vickers (tabelul 5.8).

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

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

Măsurătorile de duritate confirmă prezența diferențelor de duritate în zonele analizate, în care nu au apărut fisuri. Rezultatele obținute pe constituenți din carbură de wolfram (CW) arată o diminuare a valorilor obținute cu max. 1% față de valorile inițiale, înainte de brazare. Reducerea durității este nesemnificativă pentru situația concretă din exploatare.

Testele efectuate validează procedeul de brazare și justifică propunerea de calificare a acestuia, conform SR EN 13134:2002 [SR 13134, 2002].

5.5. Experimentări pentru realizarea și caracterizarea îmbinărilor de tip țevă de oțel în țevă de alamă

Domeniul de aplicare: industria producătoare de utilaje frigorifice și gaze tehnice.

În exploatare, îmbinările sunt supuse la oboseală termomecanică, combinată cu coroziune în mediul gazos în amestec cu vapori a fluidului de răcire, cu presiuni de max. 50×10^4 Pa.

Materialele constitutive ale îmbinărilor eterogene, de tip țevă de oțel în țevă de alamă, prezintă caracteristici fizico-chimice care influențează semnificativ procesele de realizare a îmbinărilor brazate. Încălzirea alamelor peste temperatura de fierbere a zincului de 907°C , provoacă pierderi masive de masă prin vaporizare. În etapele de încălzire ale ansamblului, geometria și

mărima rostului se modifică, în mod evolutiv, în funcție de modificarea caracteristicilor fizice cu temperatura.

Datorită prelucrării rostului prin mandrinare, în vederea brazării, alamele monofazice își măresc rezistența la rupere $R_m=390\text{...}680$ MPa și duritatea HB 68..180, dar își reduc alungirea specifică de la 42 la 5%, pe măsura creșterii gradului de deformare plastică. Capacitatea de deformare plastică se reface prin aplicarea recoacerii de cristalizare [Trușculescu, 2009].

După călire și revenire, alamele bifazice își îmbunătățesc caracteristicile mecanice, R_m de la 300 la 400 MPa, duritatea HB de la 80 la 130 și se diminuează alungirea specifică A de la 40...50% la 10...12%.

Impuritățile modifică caracteristicile mecanice și capacitatea de deformare plastică [Trușculescu, 2009], astfel:

- Pb - care se separă sub formă de eutectice fuzibile la limita grăunților și chiar ca element;
- Bi - prin formarea de eutectice ușor fuzibile la limita grăunților;
- Sb - prin formarea de compuși chimici de tipul Cu_2Sb ce se separă la limita grăunților;
- As - prin formarea compușilor fragili Cu_3As ce se separă la limita grăunților;
- P – prin formarea compușilor fragili Cu_3P care măresc duritatea și scad drastic plasticitatea;
- S – prin formarea sulfurii de cupru care mărește tendința de fragilizare.

Coeficienții de dilatare, conductivitate termică și temperaturile de recoacere sau de recristalizare sunt caracteristici favorizante pentru modificarea rosturilor.

Coeficienții de dilatare (α) și conductivitatea termică (λ) a alamei, respectiv a oțelului, sunt afectate cu creșterea temperaturii, în sensul că α crește, iar λ scade [Trușculescu, 2008] [Trușculescu, 2009].

Modificarea dimensională a rosturilor, ce conțin aliajul de brazare în curs de solidificare, generează modificări a raportului dintre tensiunile și deformațiile remanente din îmbinare. Materialul sensibil, în cazul de față, este alama. Semifabricatele din alamă sunt folosite în stare semiecruisată, indusă de prelucrarea rostului prin mandrinare.

5.5.1. Condiții tehnice

Rezistența la rupere a îmbinării brazate trebuie să fie mai mare decât rezistența materialelor de bază (MB) din componența îmbinării.

Îmbinările trebuie să fie etanșe la valori ale presiunilor de gaz de 10×10^4 Pa, presiune ce asigură un coeficient de siguranță 2, a îmbinării față de eventualele scăpări de gaz. Materiale de bază, de tip tubular, obținute prin laminare și calibrare pe dorn, sunt utilizate în stare semitare.

Caracteristicile fizico-chimice ale materialelor de bază sunt prescrise prin EN 10025:2004 [EN 10025, 2004] pentru oțel clasa S235JR, respectiv SR EN 1978:2001 [SR 1978, 2001], pentru alamă. Caracteristicile fizico-chimice, prescrise și determinate, sunt redată în tabelul 5.9.

Tabelul 5.9. Compoziția chimică.

Marcaj		Compoziție chimică a MB [% masice]						R_m [N/mm ²]
		C	Mn	Si	P	S	Alte	
Oțel S235JR	Determinat	0,12	1,35	0,72	0,025	0,015	Fe	480
	Prescris	Max. 0,21	Max. 1,5	---	Max. 0,055	Max. 0,055	---	370..510
Alamă CuZn37	Determinat	63,1	0,1	0,0 15	0,01	---	37,8 %Zn	260
	Prescris	62.. 64	Max. 0,1	---	---	---	37,2..35,2 %Zn	240-300

Determinarea compoziției chimice s-a făcut pe cale spectrală, iar valorile determinate sunt conforme cu cele prescrise.

5.5.2. Realizarea îmbinărilor brazate

Materialele de adaos (MA) se aleg cu respectarea condițiilor:

- capacitate ridicată de umectare a MB, coroborată cu fluiditate ridicată și o bună difuzie în alamă și oțel;
- temperatură de topire a materialelor de adaos inferioară temperaturii de topire a alamei din constituția produsului tubular;
- rezistență bună la coroziune, în mediul gazos;
- productivitate ridicată la depunere și prețuri rezonabile;
- zguri și reziduuri gazoase în limitele acceptate prin legislația în vigoare, solubile în apă și ușor de neutralizat.

Condițiile mai sus menționate sunt îndeplinite de noua generație de vergele VIAg25SnSiPR, realizate și prezentate la punctul 4.1.

Designul îmbinării s-a stabilit pe principiul realizării unor îmbinări capilare, cu rezistență ridicată la rupere și costuri reduse (Figura 5.15) [BinchiciuE, 2014d].



a.



b.

Figura 5.15. Design îmbinare de tip țevă de oțel țevă de alamă:

a) Design rost; b) îmbinare eterogenă.

În acest scop s-a ales un rost de 0,1..0,15 mm realizat prin mufarea pe dorn a țevii de alamă, (Figura 5.15.a). Poziționarea subansamblelor în vederea brazării s-a făcut după o examinare prealabilă a suprafețelor de brazat și a bavurilor rezultate la debitare. Poziționarea corectă a fost obținută cu un dispozitiv de centrare. Verificarea constanței geometrice a rostului s-a făcut cu calibre cu grosimea de 0,1mm. În vederea încălzirii și a depunerii materialelor de adaos în rost, s-a procedat la alegerea becului și la reglarea caracterului ușor carburant a flacării oxi-acetilenice. Ordinea de încălzire a pieselor componente s-a ales pe baza diferenței de conductibilitate termică a celor două materiale. Astfel, în prima etapă s-a încălzit la $T = \text{cca. } 500^{\circ}\text{C}$ țeava din oțel, iar în etapa următoare țeava de cupru până la $T = 450^{\circ}\text{C}$, iar în continuare asamblul împreună cu materialele de adaos.

Temperatura de depunere a materialelor de adaos în rost, determinată cu pirometrul cu fascicul laser, a fost $T = 655..700^{\circ}\text{C}$ (Figura 5.2.b). Îmbinarea astfel realizată a fost curățată de zgură prin periere și depasivată prin spălare cu apă caldă și soluție depasivantă (figura 5.15.b). Din îmbinarea realizată s-au extras probe și epruvete pentru caracterizarea produsului, prin încercări nedistructive și distructive, conform SR EN 13134:2002 [SR 13134, 2002].

5.5.3. Caracterizarea îmbinării brazate

În scopul stabilirii gradului de reproductibilitate a procedurii de brazare, descris anterior, s-a procedat la realizarea unei serii de 24 de îmbinări, în condiții similare de execuție cu îmbinarea de test. Acestea au fost supuse examinării vizuale în două etape, în stadiul de semifabricat, respectiv produs finit (conform SR EN 12799:2002) [SR 12799, 2002].

Criteriile de acceptabilitate la examinarea vizuală constau în:

- curățirea la luciul metalic a suprafețelor din îmbinare și a zonelor adiacente, pe o lungime de minim 3g, g fiind grosimea însumată a semifabricatelor de îmbinat;
- abateri la mărimea rostului, în limitele realizării unor îmbinări capilare;
- continuitate integrală a zonelor de umplere și asigurare a etanșeității;
- zone de umplere, concave, cu defecte admise cu lungimi de max. 0,5mm;
- exces de material de adaos pe lungimi de max 0,5mm;
- suprafețe cu dimensiuni erodate sub acțiunea fluxului decapant cu diametrul max. 0,5mm.

Examinarea vizuală a lotului de 24 de îmbinări nu a evidențiat imperfecțiuni de tipul nealinerii, al lipsei de umplere, al golurilor etc., cu dimensiuni mai mari de 0,5 mm, constatare ce validează procedeul din punctul de vedere al examinării vizuale (Figura 5.16).

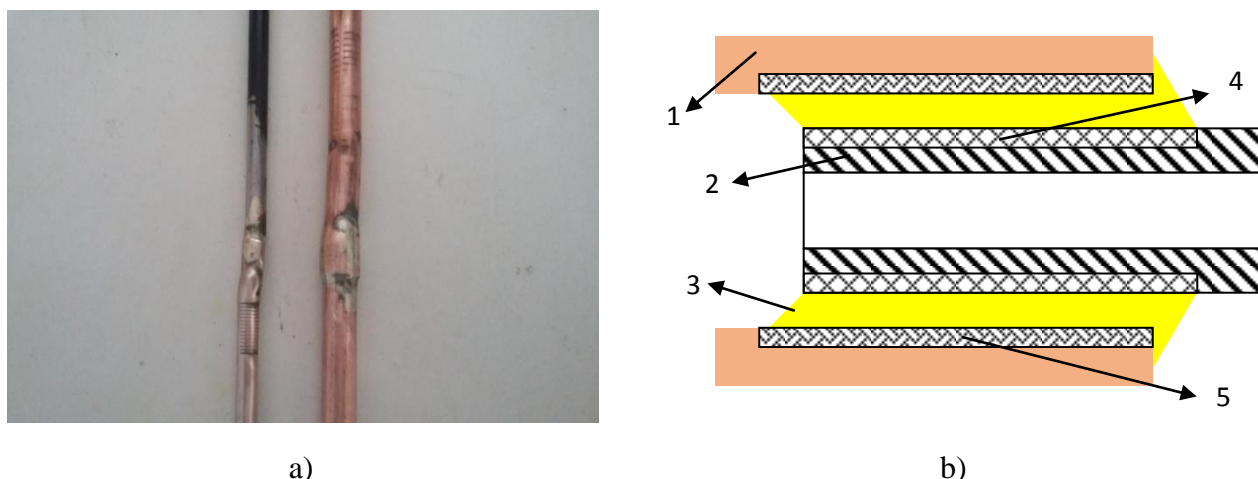


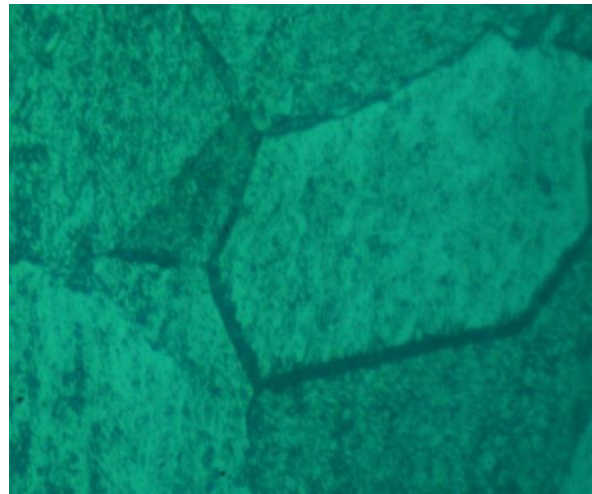
Figura 5.16. Lot de test al îmbinărilor. a) probe realizate; b) ansamblu brazat
1-MB1(cupru,alamă); 2-MB2(oțel);3-aliaj de lipire; 4-ZIT MB2; 5-ZIT MB1

Din proba de test s-au prelevat, prin debitare mecanică, epruvete pentru efectuarea examinărilor structurale și de microduritate, conform cu SR EN 12797:2002 [SR 12797, 2002]. Epruvetele destinate analizelor structurale și de microduritate au fost executate conform STAS 4203-74 [STAS 4203, 1974], iar atacul chimic s-a efectuat conform CR12361 [CR 12361, 2003].

Examinarea microstructurală este conformă cu SR 5000-97[STAS5000, 1997] , STAS 5500-74 [STAS5500, 1974] la mărimi de 100X (Figurile 5.21, 5.22 5.23, 5.24) și la 500X (figurile 5.25, 5.26, 5.27, 5.28).

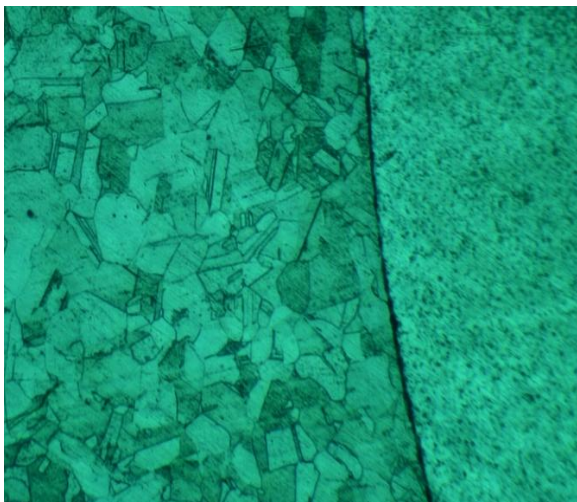


a) [atac E1, 100X].

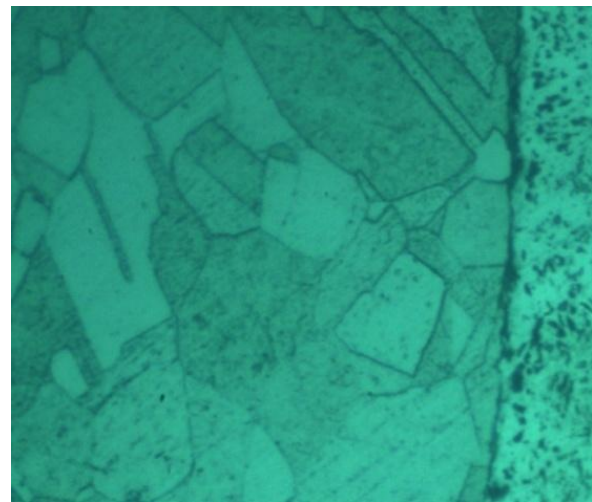


b) [atac E1, 500X].

Figura 5.17. MB1

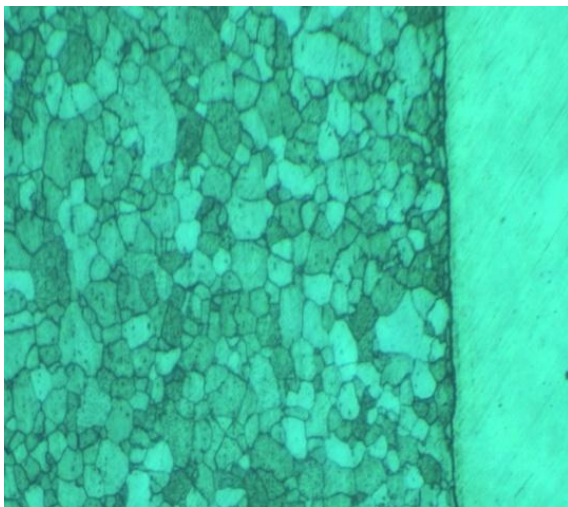


a) [atac E1, 100X].

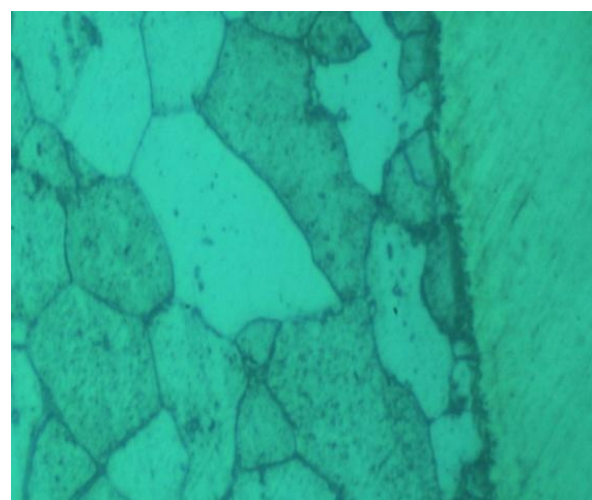


b) [atac E1, 500X].

Figura 5.18. ZIT1

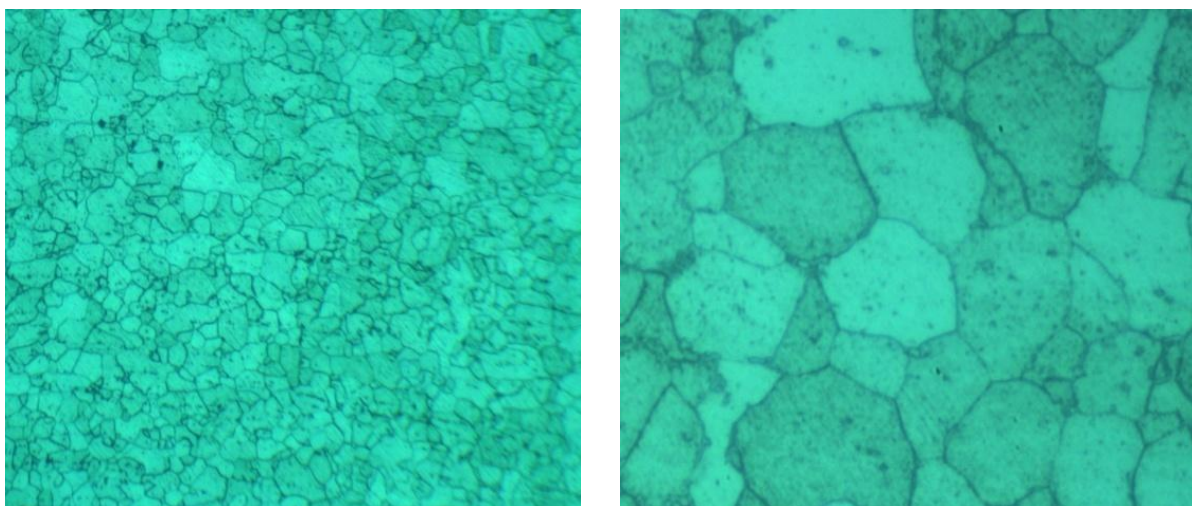


a) [atac Nital 2%, 100X].



b) [atac Nital 2%, 500X].

Figura 5.19. ZIT2.



a) [atac Nital 2%, 100X].

b) [atac Nital 2%, 500X].

Figura 5.20. MB2.

Marcajul MB1 s-a utilizat pentru alamă, iar marcajul MB2 pentru oțel. Rezultatele obținute sunt redată în tabelul 5.10.

Tabelul 5.10. Rezultatele examinărilor structurale.

Examinare microscopică SR EN 12797:2002; STAS 5500-74; [100X; 500X]		Zone examine	Nr. fig.
Constituenți SR 5000-97 [101]	Imperfecțiuni SR EN 5500-74, [102] SR EN 12797:2002 [94]		
Soluție solidă α Cu-Zn, cu particule de oxizi și patricule Cu-Zn	Imperfecțiuni neînregistrabile	MB-Alamă	5.17
Soluție solidă α Cu-Zn, cu particule de oxizi și patricule Cu-Zn	Imperfecțiuni neînregistrabile	ZIT-Alamă	5.18
Ferită și perlită	Imperfecțiuni neînregistrabile	ZIT-Oțel	5.19
Ferită și perlită	Imperfecțiuni neînregistrabile	MB-Oțel	5.20

Rezultatele examinărilor structurale la mărire de 100X au evidențiat lipsa imperfecțiunilor înregistrabile, stipulate în SR EN 12797:2002 [SR 12797, 2002]. La mărire de 500X s-a scos în relief structura zonei de difuzie dintre materialele de bază și depuneri. Examinările structurale au fost însoțite de cele sclerometrice prin metoda Vickers HV0,1. Rezultatele încercărilor sunt redată în tabelul 5.11.

Tabelul 5.11. Determinări de duritate.

Zona încercată	MB-Alamă	ZIT-Alamă	SUD	ZIT-Oțel	MB-Oțel
Microdurități	94	94	165	156	132
Vickers HV0,1	100	82	160	136	136
	100	100	151	143	136

Analiza influenței ciclului termic al procesului de brazare a evidențiat modificări nesemnificative în zona influențată termic a ZIT-Oțel, fapt ce arată că răcirea îmbinării s-a realizat în condiții optime. În zona ZIT-Alamă se identifica diferențe relativ mari, în raport cu MB, determinate probabil de prelucrarea rostului prin mandrinare.

Incertitudinea extinsă de măsurare a durității: $U = 2,14\%$.

Măsurătorile de duritate confirmă structurile decelate.

Determinarea comportării îmbinării brazate la solicitări de întindere s-a făcut prin metoda de încercare la tracțiune, conform cu SR EN ISO 6892-1:2010 [SR 6892, 2010] metoda B, pe o mașină MU100CN, tip ZD10/190, nr. 08175. Rezultatele încercării sunt redare în tabelul 5.12 și figura 5.21.

Tabelul 5.12 Incercarea la tracțiune.

Marcaj epruvetă	Diametrul inițial d_0 [mm]	Forța maximă F_{max} [N]	Zona de rupere	Nr. fig.
Alamă-OL	10	1520	MB (Alamă)	5.21



Figura 5.21. Epruvetă solicitată la tracțiune.

Ruperea în alamă se explică prin diferența de caracteristici mecanice dintre materialele de bază participante în îmbinare. Ruperea este ductilă cu o reducere a secțiunii prin deformare plastică cu cca.20%, care, coroborată cu valorile de microduritate, evidențiază riscuri minime de degradare a îmbinării prin explozie sub acțiunea presiunilor din exploatare.

În secțiunea de rupere nu s-au observat fisuri, respectiv defecte de material, din categoria celor de fragilizare. Amorsa de rupere și ruperea este în zona de prindere a bacurilor, din dotarea mașinii de încercare la tracțiune.

Testul de etanșare s-a executat pe o instalație dotată cu echipamente de măsurare a presiunii, pe o durată de 24 ore, la o valoare de încercare de 100×10^4 Pa. Pierderile de aer după expirarea perioadei de încercare au fost nule, fapt ce demonstrează că îmbinarea este etanșă.

Testele efectuate validează procedeul de brazare și justifică propunerea de calificare a acestuia, conform SR EN 13134:2002 [SR 13134, 2002].

5.6. Experimentări pentru realizarea și caracterizarea îmbinărilor omogene din oțel inoxidabil

Domeniul de aplicare este industria producătoare, din materiale structurale, a aparatelor și a dispozitivelor din zona activă a reactoarelor nucleare.

Aplicația cercetată și realizată constă în realizarea, cu costuri reduse, în regim de asigurare a calității, a schimbătoarelor de căldură.

Oțelurile inoxidabile din clasa 18-8 prezintă la suprafața de separație cu mediul înconjurător un strat compact și aderent de oxid de crom, impenetrabil pentru oxigen. În timpul brazării și în exploatare, oțelurile inoxidabile pot fi degradate prin coroziune, îmbătrânire sau fragilizare, fenomene ce pot scoate din uz structurile dotate cu îmbinări brazate [Strassburg, 2007]. Problemele

în analiză, în cazul realizării cercetărilor pentru calificarea procedeelor de brazare a structurilor din oțeluri inoxidabile, sunt:

- necesitatea de distrugere temporară a stratului de oxid de crom, din zona de braț;
- evitarea contaminării zonelor neprotejate cu oxid de crom, cu elemente agresive;
- realizarea optimului între factorii fragilizanți și deformațiile remanente;
- decontaminarea zonelor afectate de procesul de brazare și a neutralizării reziduurilor.

5.6.1. Condiții tehnice

Cerințele principale vizează realizarea îmbinărilor etanșe și termostabile, cu o capacitate ridicată de absorbție a neutronilor și de atenuare a radiațiilor, cu proprietăți bune de rezistență la solicitări termomecanice combinate cu coroziune fizico-chimică și eventuale modificări structurale datorate iradierii.

Schimbătoarele de căldură cu pereți subțiri, pentru Centrala Nucleară de la Cernavodă, au fost fabricate prin brazare manuală, cu flacără oxigaz, cu vergele învelite, din oțel 304AISI (W1.4301). Compoziția chimică, prescrisă prin ASTM A 167/ Werkstoffnormen Eisen und Stahl, și valorile determinate spectral pe probele analizate, sunt redată în tabelul 5.13.

Tabelul 5.13 Compoziția chimică a oțelului 304AISI.

Marcă oțel 304AISI	Compoziția chimică [% masice]						Norma
	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Alte	
Prescris	≤0,08	18-20	8-10	--	≤2	N≤0,1	W1 4301
Determinat	0,06	18,7	9,1	--	1,6	0,6Si	W1 4301

Valorile determinate experimental se încadrează în prescripțiile tehnice specifice. Se observă însă un conținut în carbon apropiat de limita tehnică de 0,07% C, fapt ce sugerează posibile precipitări de carburi de crom, la încălzire în intervalul $T=600-800^{\circ}\text{C}$, care provoacă fragilizarea MB și reducerea rezistenței la coroziune.

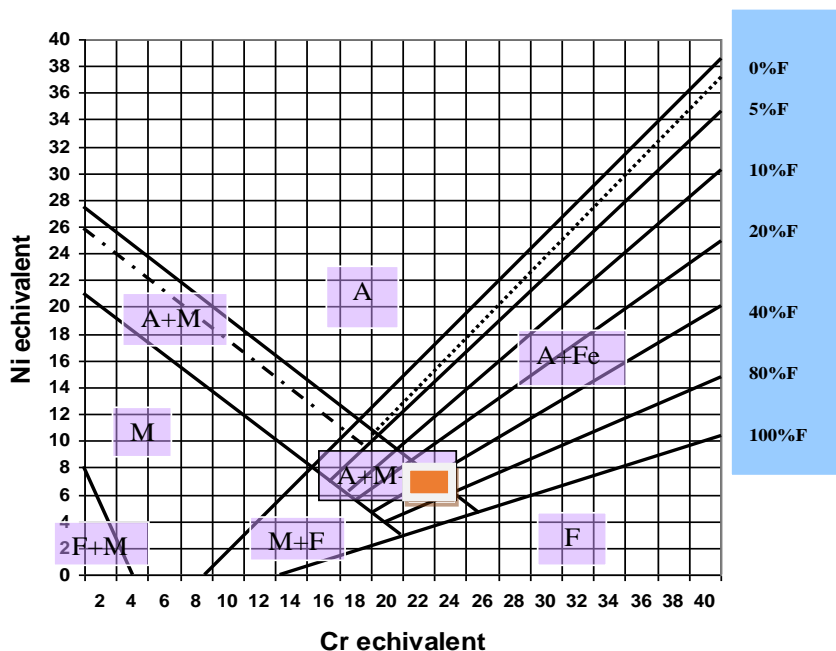


Figura 5.22. Diagrama Schaeffler.

$$\%Cr_e = \%Cr + \%Mo + 1,5\%Si + 0,5\%Nb + 2\%Ti = 19,6\%$$

$$\%Ni_e = \%Ni + 30\%C + 0,5\%Mn = 11,7\%$$

Conținutul de ferită, de cca. 10%, determinat cu ajutorul diagramei Schaeffler, pe baza relațiilor de echivalare a efectelor elementelor de aliere asupra structurii oțelurilor inoxidabile, marcaj roșu, evidențiază posibilitatea de apariție a fazei sigma, ceea ce impune evitarea menținerii timp îndelungat a îmbinării la temperaturi cuprinse în intervalul 700-950°C (Figura 5.22).

Oțelurile inoxidabile de tipul 18.8 sunt caracterizate de valori mari ale coeficienților de dilatare și conductibilități termice scăzute, proprietăți ce pot influența negativ raportul tensiuni remanente-deformații și rezistența la coroziune.

5.6.2. Realizarea îmbinărilor brazate

Alegera materialului de adaos se face cu respectarea condițiilor de:

- compatibilitatea metalurgică la brazare, prin procedeul cu flacără oxi-gaz, a depunerii cu materialul de bază, în speță oțelul 304AISI, produs laminat cu pereți subțiri;
- depunerea cu randament ridicat, printr-o singură operație de încălzire-topire a unor aliaje stratificate, diferențiate din punct de vedere compozițional și de densitate;
- caracteristici bune de conductivitate termică a topiturii și a zgurii, în intervalul $T = 600-900^{\circ}\text{C}$, care să permită o răcire rapidă a îmbinării brazate;
- bună rezistență la coroziune a metalului depus și o acțiune redusă de contaminare a MB în contact cu fluxul dezoxidant;
- zgură ușor solubilă în apă și ușor de neutralizat;
- costuri rezonabile.

Condițiile de mai sus menționate sunt îndeplinite de noua generație de vergele VIAg30SnR, prezentate la punctul 4.2.

La fabricarea schimbătoarelor de căldură sunt utilizate două tipuri de îmbinări: de colț și prin suprapunere (Figura 5.23).

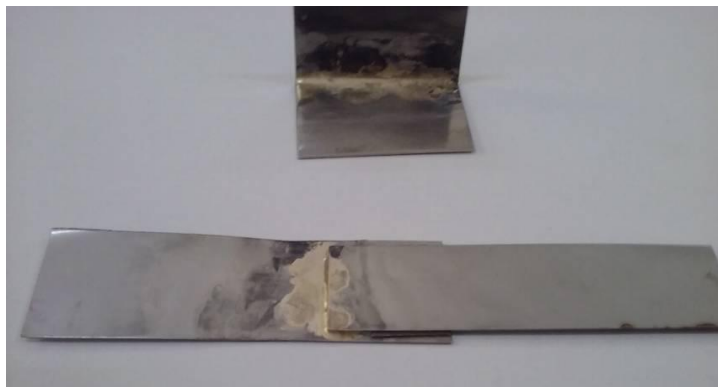


Figura 5.23. Îmbinări brazate din oțel 304AISI.

În scopul obținerii unor îmbinări capilare, s-a ales rostul de 0,05...0,1mm, realizat prin prelucrare mecanică. Poziționarea subansamblelor în vederea brazării s-a făcut după o examinare prealabilă a suprafețelor de brazat și a bavurilor rezultate la prelucrare. Deficiențele constatate au fost eliminate, iar poziționarea corectă a fost realizată cu un dispozitiv de asamblare. Verificarea constanței geometrice a rostului s-a făcut cu calibre cu grosimea de 0,05mm. În vederea încălzirii și a depunerii materialelor de adaos în rost, s-a procedat la alegerea unui bec cu putere mică și la

reglarea caracterului flăcării oxo-acetilenice. Pentru evitarea carburării oțelului inoxidabil s-a utilizat o flacăra ușor oxidantă.

Temperatura de depunere a materialelor de adaos în rost, determinată cu piometrul cu fascicul laser, a fost $T = 625..780^{\circ}\text{C}$. Îmbinarea astfel realizată a fost curățată de zgură prin periere și depasivată prin spălare cu apă caldă și soluție depasivantă.

Din îmbinările de colț și prin suprapunere, realizate în condițiile de mai sus, s-au extras probe și epruvete pentru caracterizarea produsului, prin încercări nedistructive și distructive, conforme cu SR EN 12799:2002 [SR 12799, 2002] și SR EN 12797/:2002 [SR 12797, 2002].

5.6.3. Caracterizarea îmbinărilor brazate

Îmbinările de test au fost supuse, conform SR EN 12799:2002 [SR 12799, 2002], examinării vizuale în două etape, în stadiul de semifabricat, respectiv produs finit. Criteriile de acceptabilitate la examinarea vizuală constau în:

- curățirea la luciul metalic a suprafețelor din îmbinare și a zonelor adiacente;
- abateri la mărimea rostului, în limitele realizării unor îmbinări capilare 0,05...0,1mm;
- continuitate integrală a zonelor de umplere;
- zone de umplere, concave, defecte admise cu lungimi de max. 0,5mm;
- exces de material de adaos pe lungimi de max. 0,5mm;
- suprafețe cu dimensiuni erodate sub acțiunea fluxului decapant cu diametrul, max. 0,5mm.

Examinarea vizuală a evidențiat discontinuități de tipul porilor și al unor aderențe de flux, însoțite de deformații remanente ale materialelor de bază. 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) [Voiculescu, 2015] [Voiculescu, 2016].

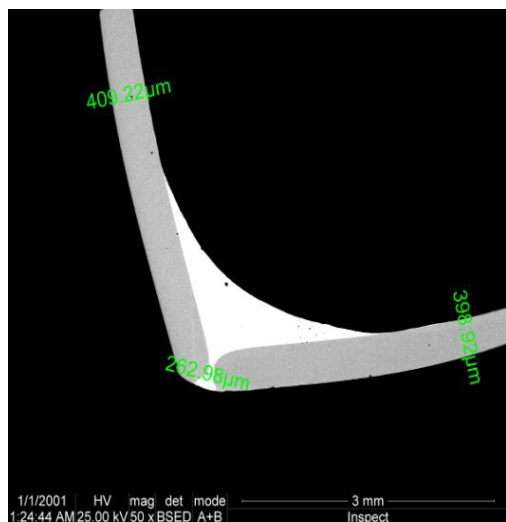


Figura 5.24 Aspectul macrografic în secțiune transversală în cazul probei brazate de colț (proba „L”) 50X.

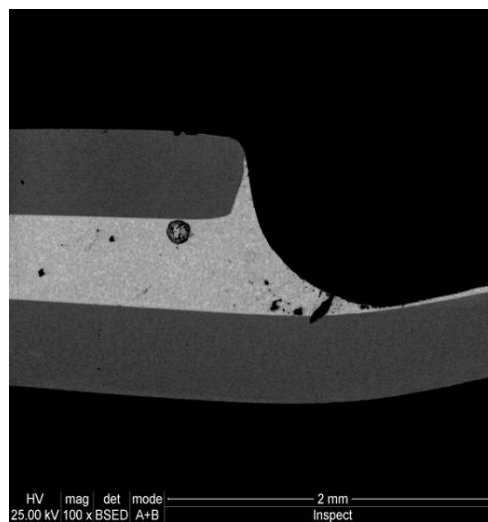


Figura 5.25. Imagine macroscopică a îmbinării brazate prin suprapunere. 100X.

Examinarea vizuală a lotului de examinat 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.

Din proba de test s-au prelevat, prin debitare mecanică, epruvete pentru efectuarea de examinări prin microscopie electronică SEM [Voiculescu, 2010], conform cu SR EN 12797:2002 [SR 12797, 2002].

Pentru asigurarea menținerii muchiei tăiate probele au fost înglobate în rășină fenolică apoi s-a aplicat procedura de șlefuire metalografică, utilizând hârtie abrazivă (400, 600, 800, 1000, 1500 granulație), urmată de lustruire cu pulbere abrazivă de alumină alfa, Topol1, Topol 2 și Topol 3, cu granulații de la 3 la 0,1 μm . În figurile 5.26, 5.27, 5.28, 5.29, 5.30, 5.31, 5.32 sunt prezentate structurile decelate pe îmbinarea de colț și pe îmbinarea prin suprapunere [Voiculescu, 2015] [Voiculescu, 2016].

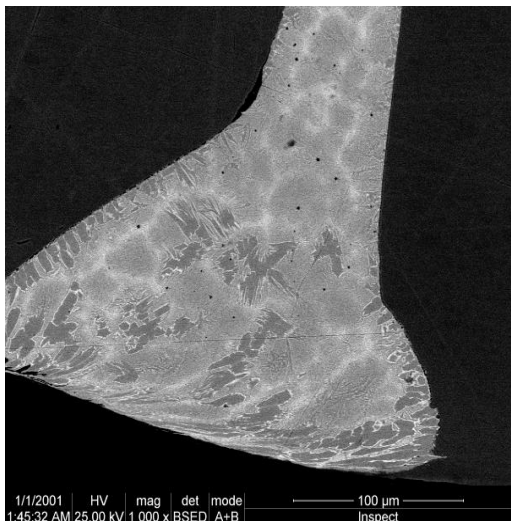


Figura 5.26. Zona de rădăcină a îmbinării de colț 1000X.

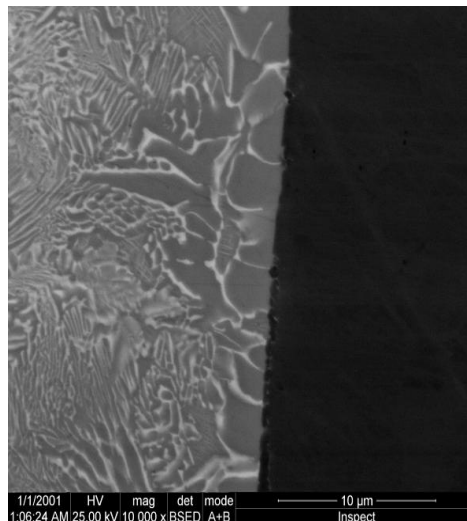


Figura 5.27. Zona de trecere între materialul de brazare (aliaj AgCuZnSn) și materialul de bază (oțel inoxidabil 18.8) 10000X.

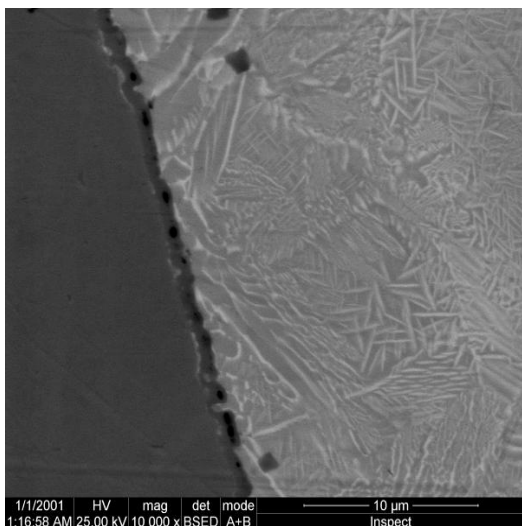


Figura 5.28. Detaliu pe interfață între materialul de bază și materialul depus. Aderență bună și mici pori. Materialul de adaos cu microstructura aciculară 10000X.

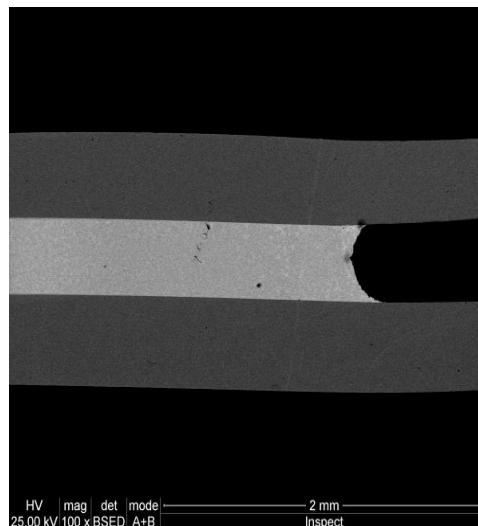
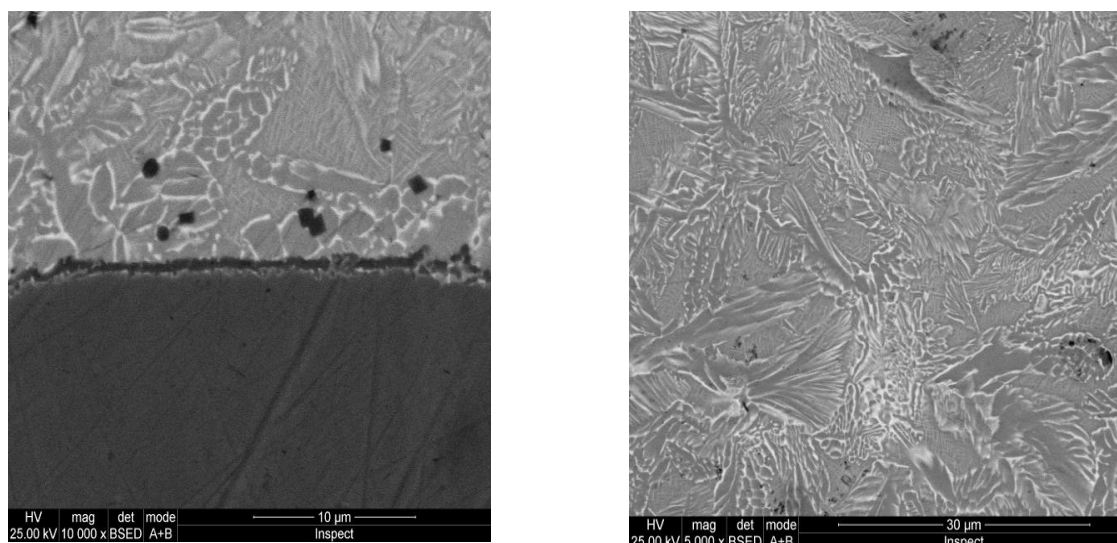


Figura 5.29 Imagine macroscopică a îmbinării brazate prin suprapunere. Zona de ieșire a materialului de adaos 100X.



a. 10000X

b. 5000X

Figura 5.30. Detalii din zonele de interfață (a) și materialul de brazare topit (b), aflat în interstițiul dintre componentele din oțel inoxidabil austenitic.

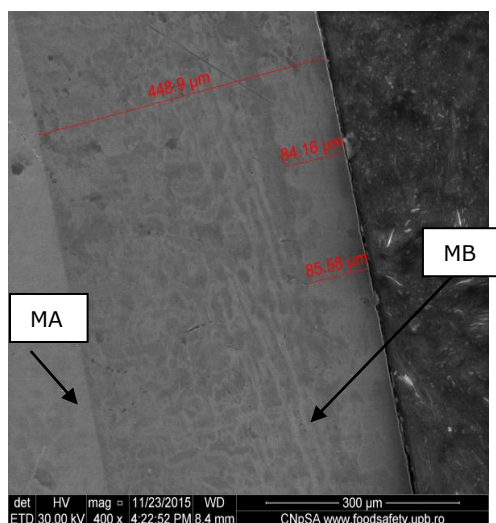


Figura 5.31. Zona de influență termică în zona de intrare a materialului de adaos(400x). Lățime totală a materialului de bază 450μm, extinderea ZIT-ului 365 μm.

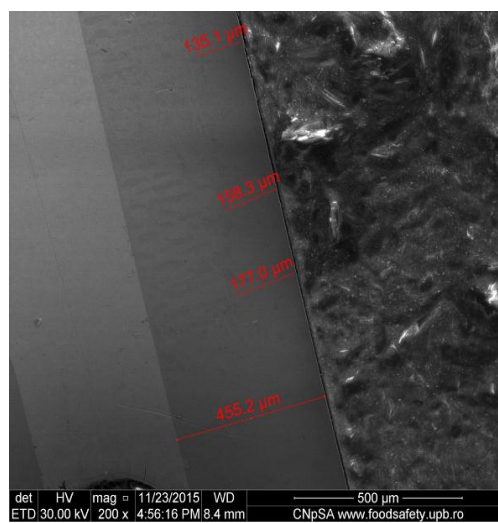


Figura 5.32. Zona de influență termică în zona de ieșire a materialului de adaos(200x). Lățime totală a materialului de bază 450μm, extinderea ZIT-ului are valori între 270 - 315μm. Se constată că extinderea ZIT-ului în zona de ieșire se diminuează, ca urmare a fluxului mai redus de căldură în această zonă.

Analiza structurală a zonelor specifice ale îmbinărilor de colț și prin suprapunere nu a evidențiat defecte de tipul precipitărilor, a microfisurilor sau a amorșelor de coroziune, iar aderența între materialele de adaos și cele de bază este bună [Voiculescu, 2016].

Testele efectuate validează procedeul de brazare și justifică propunerea de calificare a acestuia, conform SR EN 13134:2002 [SR 13134, 2002].

5.7. Analiza procesului de difuzie la brazare cu noua generație de materiale

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.

Pentru evaluarea efectelor de difuzie, în îmbinarea brazată de colț s-a efectuat o analiză de compoziție chimică cu microscopul electronic de baleiaj FEI QUANTA INSPECT F prevăzut cu tun de electroni cu emisie în câmp - FEG (field emission gun) cu rezoluție de 1,2 nm și spectrometru de raze X dispersiv în energie (EDS) cu rezoluția la MnK de 133 eV (Figura 5.24).

În cadrul cercetării s-a efectuat o analiză punctuală, în 105 puncte, a zonei de rădăcină a îmbinării, pe direcția unei linii ce traversează succesiv materialul de bază, zona de interfață cu materialul depus, materialul depus și apoi din nou în materialul de bază (Figura 5.33) [Voiculescu, 2016].

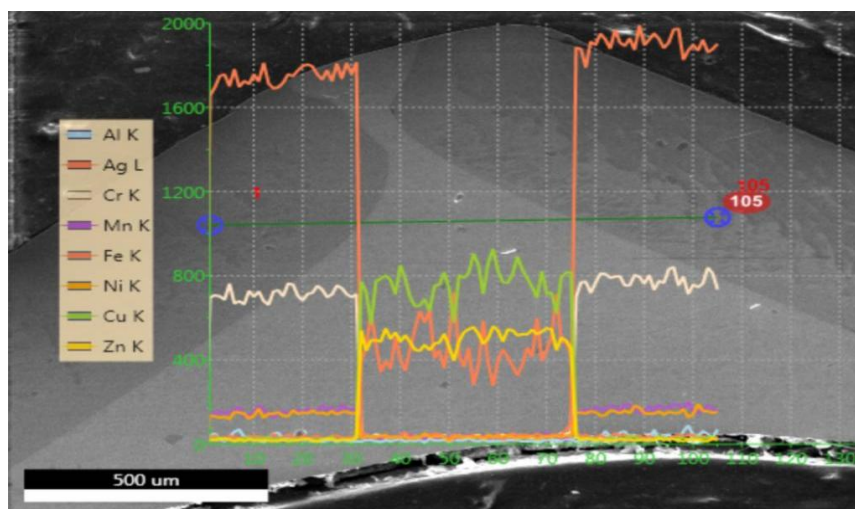


Figura 5.33. Analiza punctuală a compoziției chimice în cazul îmbinării brazate de colț între componente din oțel inoxidabil austenitic, utilizând aliaj Cu-Ag-Zn.

În vederea confirmării rezultatelor, prezentate anterior, s-a procedat la analiza EDAX a compoziției chimice punctuale, a secțiunii transversale a îmbinării prin suprapunere.

La interfața zonei influențată termic, punctul 5 (figura 5.34), în materialul de bază, au loc fenomene de difuzie dinspre materialul de adaos, preponderent ale elementelor cu participare mare în materialul de adaos, anume: a cuprului, a zincului și a argintului (figura 5.35).

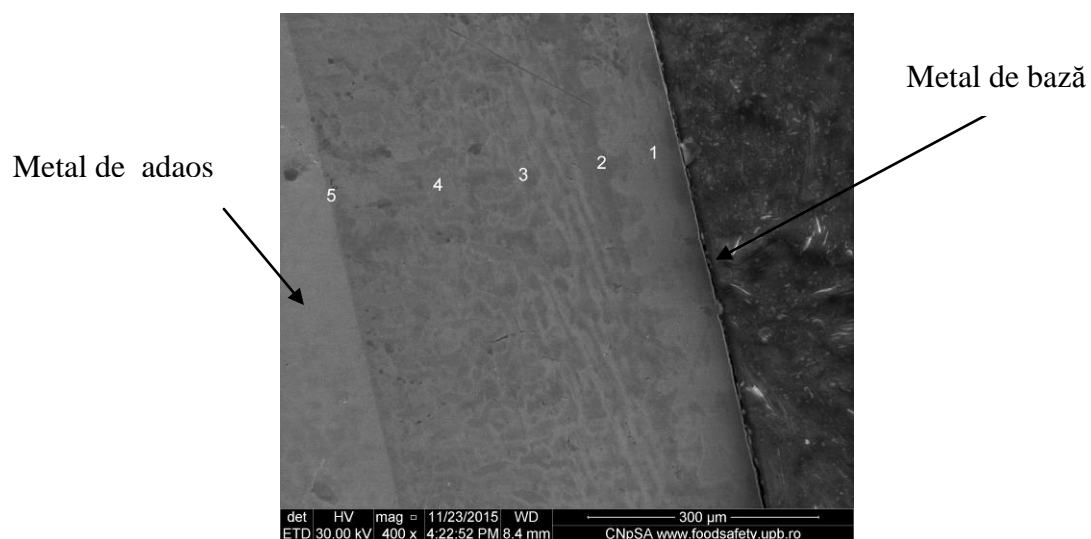


Figura 5.34. Punctele de determinare a compoziției chimice locale, Zona A (400x). 1) MB; 2-4) ZIT; 5) interfața cu materialul de adaos topit.

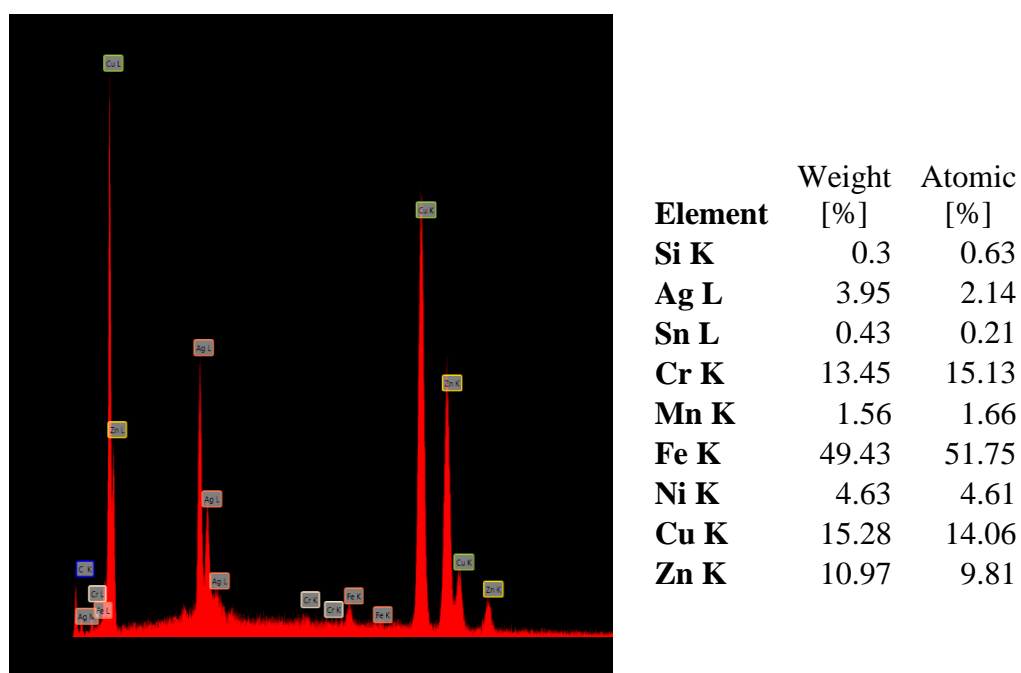
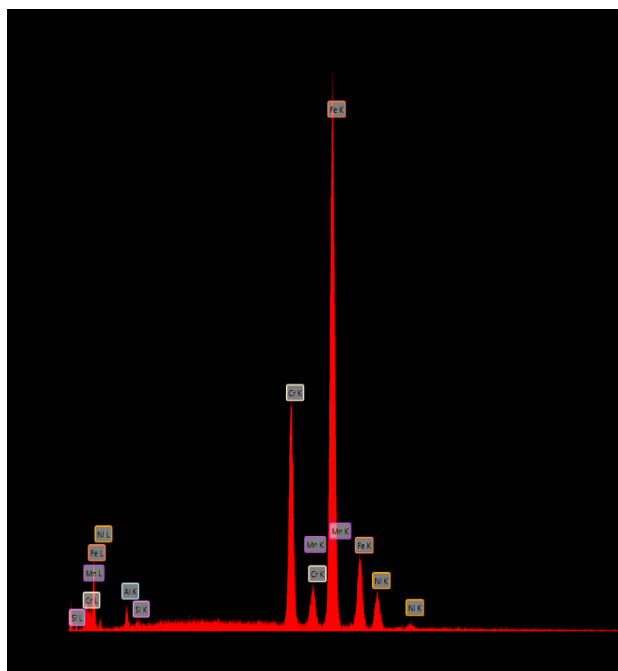


Figura 5.35. Distribuția elementală în punctul 5, din figura 5.34, zona de diluție prin difuzie.

La distanță de un pas, 10 micrometri, punctul 4, difuzia este mult diminuată (figura 5.36).



Element	Weight [%]	Atomic [%]
Al K	1.83	3.66
Si K	0.23	0.45
Cr K	18.48	19.23
Mn K	2.49	2.45
Fe K	69.83	67.64
Ni K	7.14	6.58

Figura 5.36. Distribuția elementală în punctul 4, din figura 5.34.

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.

Concluzii

Cercetările efectuate au avut ca rezultat:

- Obținerea a patru tehnologii cadru de brazare, cu randament ridicat, conforme SR EN 13134:2002 [SR 13134, 2002]:
 - ❖ realizarea și caracterizarea îmbinărilor de tip țevă de oțel în țevă de cupru;
 - ❖ 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;
 - ❖ realizarea și caracterizarea îmbinărilor de tip țevă de oțel în țevă de alamă;
 - ❖ realizarea și caracterizarea îmbinărilor omogene din oțel inoxidabil;
- realizarea procedurilor de fabricație și control, 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;
 - 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 18.8;
 - diseminarea rezultatelor prin susținere publică și/sau publicare în peste 30 de manifestări științifice.

6. CONTRIBUȚII PERSONALE ȘI CONCLUZII

Specificul ariei de cercetare abordate scoate în evidență faptul că domeniul investigat este prea puțin explorat, putând fi puse în evidență și demonstrate în cuprinsul lucrării ipotezele ce susțin necesitatea de perfecționare funcțională, dezvoltarea și consolidarea în ansamblu a sistemului de fabricație și utilizare a materialelor pentru brazare.

A. Concluzii generale

Activitățile desfășurate, conform cu programul doctoral prestabilit pe baza ipotezei de realizare prin extrudare a unei noi generații de vergele învelite pentru brazare cu randament ridicat, cu depuneri constituite din două straturi la o singură topire, au confirmat ideea enunțată prin rezultatele obținute în procesul de calificare a procedurilor de brazare conform cu SR EN 13134:2002 [SR 13134, 2002] a îmbinărilor de tipul:

- ❖ țeavă de oțel în țeavă de cupru sau alamă;
- ❖ în rost adânc cu constrângere a depunerii între ranforsanții din carbură de wolfram și suportii dinților de frezat asfalt din oțeluri slab aliate cu crom;
- ❖ a îmbinărilor de colț și prin suprapunere utilizate la construcția schimbătoarelor de căldură din oțeluri inoxidabile;
- ❖ experimentările efectuate, în vederea realizării și caracterizării noii generații de materiale pentru brazare, au validat concepția de dotare a învelișurilor dezoxidante cu sisteme adjutante de aliere, realizate prin măcinare, din precursori activanți chimic/metalurgic;
- ❖ implementarea în rețeta de produs a VIAg25SnSiPR a precursorilor de tipul Ag140, SR EN ISO 17672:2010 [SR 17672, 2010] și a celor din categoria 50%Cu-40%Sn-8%P-2%Si a generat efecte de dezoxidare la limita de neînregistrare a defectelor de tipul oxizilor metalici în îmbinările eterogene țeavă de oțel în țeavă de cupru sau alamă și a creșterii rezistenței la rupere a depunerii la valori superioare celor de rupere a alamei din îmbinare;
- ❖ vergelele învelite, cu precursori în înveliș, cu destinații specializate, se realizează cu respectarea prescripțiilor specifice de limitare a conținutului în elemente nedorite, atât pentru vergele cât și pentru precursori;
- ❖ implementarea în rețeta de produs a VIAg40SnR a precursorilor de tipul Ag156, SR EN ISO17672:2010 [SR 17672, 2010] și a celor din categoria Cu50+Sn48+Si2 a avut efect, în cazul realizării îmbinării cu constrângere asupra umplerii complete a rostului, datorată creșterii fluidității și a lipsei de fisuri determinată de creșterea rezistenței la rupere și a unui acroș bun cu ranforsantul din carbura de wolfram;
- ❖ procedeele clasice de realizare prin extrudare a vergelelor învelite pentru brazare, prin adaptare la cerințele de asigurare a gradului de amestecare a sistemelor dezoxidante cu cele de aliere, la valori apropiate de 1, se pot utiliza și la fabricarea noii generații de vergele învelite;
- ❖ extrudarea vergelelor învelite, cu precursori metalici în înveliș, este un proces continuu de curgere laminară, forțată, a masei de învelire și a vergelelor nude prin duzele calibrate. Abateri ale parametrilor de proces determină neomogenități a învelișului, în lungul vergelelor, fapt de neacceptat;
- ❖ omogenizarea amestecului compozit, masă de învelire, alcătuit din trei faze, sistem dezoxidant, sistem de aliere și sistem de liere-plastifiere, este de preferat să se realizeze în stare umedă, printr-o mișcare turbulentă a amestecului;
- ❖ omogenizarea și extrudarea masei de învelire la cald determină creșteri ale productivității și reduceri ale consumului de energie;

- ❖ abateri relativ mici ale parametrilor tehnologici de uscare calcinare a vergelelor umede determină defecte de tipul modificărilor de formă ale învelișurilor și eventuale „boli” de oxigen sau hidrogen ale depunerilor, de neacceptat;
- ❖ consumurile de materii prime și calitatea precursorilor activanți sunt influențate de procedeele de elaborare a șarjelor de turnare, de tipul fondanților și de parametrii tehnologici de topire și fierbere de omogenizare;
- ❖ procedeul RAV, de obținere a precursorilor brichetați, este recomandat, fiind conform cu SR EN ISO 17672:2010 [SR 17672, 2010], în cazul în care presiunile asupra prețului nu acționează în mod prioritar;
- ❖ caracteristicile de friabilitate a brichetelor turnate depind de tipul de aliaj, de parametrii de solidificare-răcire și de forma de turnare;
- ❖ forma și dimensiunile granulelor din componența măcinșului obținut din brichete de precursori activanți influențează gradul de amestecare a sistemelor de aliere și dezoxidare. Acesta poate fi îmbunătățit prin preomogenizare și aliere mecanică;
- ❖ parametrii tehnologici de topire și dezoxidare a depunerilor cu vergele învelite pentru brazare, pot fi modificați și adaptați cerințelor, prin adaosuri în înveliș de aliaje Cu-P-Si. Temperatura aliajului ternar Cu-P-Si crește cu conținutul de siliciu, iar domeniul de solidificare se îngustează;
- ❖ sistemele de aliere sunt alcătuite din granule compacte. Golurile conțin gaze care, la încălzire, la brazare, produc mini-explozii și stropi de material ;
- ❖ coeficienții de transfer a elementelor chimice din sistemele de aliere, în depuneri la brazare, sunt influențați de granulația pulberilor din componența sistemului adjutant de aliere, de afinitatea acestora față de oxigen și de natura și caracterul sursei de topire. Aceștia pot fi îmbunătățiți prin optimizarea raportului de participare a sistemului dezoxidant în total masă de învelire în corelare cu coeficienții de învelire;
- ❖ cunoștințele acumulate în procesul de realizare a procedurii de obținere a vergelelor învelite pentru brazare cu randament ridicat, cu două straturi la o singură topire, creează premisele de dezvoltare a unor materiale compozite de brazare cu rol multifuncțional.

B. Luând în considerare **planul teoretic și literatura de specialitate**, contribuțiile autoarei pot fi sintetizate astfel:

- ✓ 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 curente 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.

C. Luând în considerare **planul practic**, contribuțiile autoarei se pot sintetiza astfel:

- 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 fișelelor 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;

Diseminarea rezultatelor prin susținere publică și/sau publicare a celor de interes general la 20 de manifestări științifice și înregistrarea la OSIM a cererii de brevet:

- ⊙ propunere de brevet ”Vergele învelite pentru brazare și procedeul de realizare”, sub nr. A/00032/18.01.2016.

D. Direcții de cercetare și extindere a valorificării rezultatelor

Stagiul de cercetare desfășurat în domeniul realizării materialelor de brazare a permis fructificarea câmpului informațional, sedimentarea unor concepte și a realizării efective a mărcilor reprezentative ale noii generații de vergele învelite pentru brazare.

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

- [Auger, 2008] Auger, J. M., Goeuriot, P., ș.a. – *Sintering of an alumina matrix stainless steel dispersion composit*, International Powder Metallurgy Congress et Exhibition PM2008, Mannheim, Germany, Proceedings Vol. 3, p.83-88, 29 September-1 october 2008, European Powder Metallurgy Association, ISBN978-1-899072-05-7
- [ASTM E967, 2014] ASTM E967-08(2014) Standard test method for temperature calibration of differential scanning calorimeters and differential thermal analyzers.
- [ASTME968-2,2014] ASTM E968-02(2014) Standard Practice for heat flow calibration of Differential Scanning Calorimeters.
- [ASTME793-6,2012] ASTM E793-06(2012) Standard test method for enthalpies of fusion and crystallization by differential scanning calorimetry.
- [ASTM D3895-14, 2014] ASTM D3895-14(2014) Standard test method for oxidative-induction time of polyolefins by differential scanning calorimetry.
- [Brădeanu, 1973] Brădeanu, P.- *Mecanica fluidelor*, Editura Tehnică, București, 1973.
- [BRONZIV, 2005] BRONZIV - *Cercetari fundamentale si aplicative privind realizarea bronzurilor cu 12-15% staniu destinate obținerii unor straturi antifricțiune* – Contract CEEEX 98/2005.
- [Bauer, 2008] Bauer, M., Klenk, K., ș.a. – *On the application of weld strength factors on welded components*, IIW International Conference, Safety and reliability of welded components in energy and processing industry, Published by Verlag der Technischen Universität Graz, Graz University of Tehnology, Graz, Austria, p.59-66, 10-11 July 2008, ISBN 978-3-85125-019-0
- [Binchiciu, 2010] Binchiciu, Aurelia., Voiculescu, Ionelia.,ș.a. - *High Efficiency Tubular Rods for Brazing* - 3rd International Conference „Science and Higher Education in Function of Sustainable Development” SED 2010, Uzice, Serbia, p. 3-14–3-19, ISBN 978-86-83573-17-2.
- [Binchiciu, 2011a] Binchiciu, Aurelia - *Contribuții privind realizarea materialelor de adaos pentru brazare sub forma vergelelor învelite mediu aliate cu argint* - Teza doctorat, Universitatea Transilvania Brașov, 2011.
- [Binchiciu, 2011b] Binchiciu, Aurelia., Voiculescu, Ionelia., ș.a. – *Wrapped brazing rods with flame and high yelled* - C21-P---35(2287), EUROMAT 2011 – European Congress and Exhibition on Advance Materials and Processes, Montpellier , France, 12-13.09.2011.
- [BinchiciuE, 2011] Binchiciu, Emilia Florina., Stefanoiu, R., ș.a. – *Effect of rheological parameters on the characteristics of coated rods for brazing*, C21-P-2-34(2290) EUROMAT 2011 – European Congress and Exhibition on Advance Materials and Processes, Montpellier , France, 12-13.09.2011.

- [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.
- [Brevet, 2012c] [RO 125855/2012](#) - *Electrod din bronz cu înveliș gros, pentru încărcarea prin sudare* - Binchiciu, H., Geanta, V., Vida-Simiti, I., ș.a..
- [Brevet, 2012d] [RO 125856/2012](#) - *Electrod din bronz cu aluminiu cu înveliș compozit* – Binchiciu, Aurelia., Voiculescu, Ionelia., ș.a.
- [Brevet, 2013] [RO 125836/2013](#) - *Vergea pentru brazare din aliaj de argint, cu înveliș dezoxidant și cu higroscopicitate redusă* - Voiculescu, Ionelia., Binchiciu, Aurelia., ș.a.
- [Braze, 2013] http://www.brazing.com/products/Braze_silver/ (accesat la data de 12.11.2013).
- [BinchiciuE, 2014] E. F. Binchiciu, ș.a. – *Developing deep brazed joints between sintered tungsten carbides and the low alloyed steel support(2%Cr)* – ECOSOLDER, MIS ETC code 1409, 2014.
- [BinchiciuE, 2014a] Binchiciu, Emilia Florina., Fleșer, Tr., ș.a. – *Active precursors used to manufacture brazing rods* – ECOSOLDER, MIS ETC code 1409, 2014.
- [BinchiciuE, 2014b] Binchiciu, Emilia Florina., ș.a. - *Research to achieve ecological rods for deep joint brazing* – ECOSOLDER, MIS ETC code 1409, 2014.
- [BinchiciuE, 2014c] Binchiciu, Emilia Florina., Fleșer, Tr., Voiculescu, Ionelia. - *Experimental research regarding the development of a ecological CuSnP powder*, The 5th edition of The IACSIT/SCIEI/UAstro, ICMERA 2014, 24-27 October 2014, Bucharest, “Applied Mechanics and Materials”, volume 656 (2014), p. 23-29, ISI Proceedings, www.scientific.net, 2014.
- [BinchiciuE, 2014d] E. F. Binchiciu, T. Fleșer, I. Voiculescu - *Composite Rods For Brazing*, 7 th International Conference – Innovative technologies for Joining Advanced Materials, TIMA2014, ISIM Tmișoara, Romania, 20.06 2014 Advanced Materials Research Vol. 1029(2014) pp72-77, www.scopus.com, 2014.
- [Brevet, 2014] [RO129863/2014](#) - *Cuțit de freză pentru decopertat asfalt cu sisteme de autoprotecție la uzare și autoblocare la rotire și procedeu de fabricație* – Binchiciu, Emilia Florina., Geantă, V., ș.a.
- [BinchiciuE, 2015] Binchiciu, Emilia Florina., Fleșer, Tr., Voiculescu, Ionelia. - *Chemical active coated rods used for brazing*, The 11 the International Conference structural Integrity of Welded Structures (ISCS15), in the frame of the 3rd IIW South – East European Welding Congress, June 3-5, 2015, Timișoara, Romania, “Advance Materials Research” volume 1111(2015), pg.25-30, ISI Proceedings, www.scientific.net, 2015.
- [BrazT, 2015] <http://www.BrazeTec.de>. (accesat la data de 12.11.2015).
- [Broseghini, 2016] Broseghini, M., Gelisio, L., Incau, M. D. et all. – *Modeling of the planetary ball-milling process: The case study of ceramic powders*, Journal of the European Ceramic Society, Vol 36, Issue 9, p. 2205-2212, 2016. <http://www.sciencedirect.com/science/article>
- [Constantinescu, Constantinescu, V. N. - *Dinamica fluidelor vîscoase în regim laminar,*

- 1987] Editura Academiei Republicii Socialiste România, București, 1987, R-79717.
- [CR 12361, 2003] CR12361-2003 Destructive tests on welds in metallic materials - Etchants for macroscopic and microscopic examination.
- [Constantinescu, 2008] Constantinescu, V. N. - *Dinamica fluidelor vâscoase în regim turbulent*, Editura Academiei Române, București, 2008, ISBN 978-973-27-1694-6.
- [Cavdar, 2008] Cavdar, U., Atik, E. – *Sintering with induction*, International Powder Metallurgy Congress et Exhibition PM2008, Mannheim, Germany, Proceedings Vol. 3, p.33-38, 29 September-1 october 2008, European Powder Metallurgy Association, ISBN 978-1-899072-05-7
- [Cojocaru, 2009] Cojocaru M. – *Pulberi Metalice, Producere și Procesare*, Editura Fair Partners, București, 2009, ISBN 978-973-1877-30-3.
- [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.
- [Cupall, 2015] <http://www.cupalloys.co.uk/> (accesat la data de 09.10.2015).
- [Clad, 2015] [CLAD SHEET ALLOYS FOR BRAZING APPLICATIONS](#) patent KR20150129858 (A)/ US2014272462 (A1)/2015.
- [CBI, 2016] A/00032/18.01.2016 - *Vergele învelite pentru brazare și procedeu de realizare* – Binchiciu, Emilia Florina, Voiculescu, Ionelia., ș.a.
- [DIN 51004,1994] DIN 51004:1994 Thermal analysis; determination of melting temperatures of crystalline materials by differential thermal analysis
- [DIN 51006, 2005] DIN 51006:2005 Thermal analysis (TA) – Thermogravimetry (TG) - Principles
- [DIN 51007, 1994]. DIN 51007:1994 Thermal analysis; differential thermal analysis; principles
- [EN 10025, 2004] EN10025:2004 European structural steel standard.
- [ELNAV, 2006] ELNAV – *Cercetări fundamentale și aplicative privind realizarea bronzurilor CuNiAl destinate recondiționării elicelor navale* – Contract CEEEX 322/2006.
- [ERAMET, 2008] <http://www.eramet.ro> (accesat la data de 09.02.2015).
- [Egan, 2008] Egan, D., Melody, S., ș.a. – *Electro discharge sintering(EDS) as a method of manufacturing diamond tools*, International Powder Metallurgy Congress et Exhibition PM2008, Mannheim, Germany, Proceedings Vol. 3, p.15-20, 29 September-1 october 2008, European Powder Metallurgy Association, ISBN 978-1-899072-05-7
- [Erol, 2008] Erol, A., Yonetken, A. - *Microwave sintering of electroless Ni plated WC and poeders*, International Powder Metallurgy Congress et Exhibition PM2008, Mannheim, Germany, Proceedings Vol. 3, p.39-45, 29 September-1 october 2008, European Powder Metallurgy Association, ISBN 978-1-899072-05-7
- [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).

- [EN17639, 2013] EN ISO 17639:2013 Destructive tests on welds in metallic materials. Macroscopic and microscopic examination of welds.
- [ECHA,2013] European Chemicals Agency – ECHA, <http://echa.europa.eu/> (accesat 15.01.2014).
- [EURO, 2013] European Commission, Research&Innovation http://ec.europa.eu/research/fp7_FP7/2007-2013_No.286889 (accesat 15.01.2014) .
- [EABS, 2014] European Association for Brazing and Soldering, <http://www.brazingandsoldering.org/> (accesat la data de 07.09.2014).
- [Eurobraz, 2015] [http:// www.euro-brazing.it](http://www.euro-brazing.it). (accesat la data de 12.05.2015).
- [Filipek, 2011] Filipek, R., Szyszkiewicz,P., ș.a. – *Modeling of reactive diffusion-mechanism and kinetics of the intermetallics growth inAg/Ag interconnections*, C21-P-2-10(3106) EUROMAT 2011 – European Congress and Exhibition on Advance Materials and Processes, Montpellier , France, 12-13.09.2011.
- [Geanta, 2008] Geantă V., Ștefănoiu. R. - *Ingineria producerii oțelului*, Editura BREN, București, 2008, ISBN 978-973-648-746-0.
- [Ganjeh, 2011] Ganjeh, E., Khorsand, H., ș.a. – *Evaluate of brazed joint strenght & microstructure characterize of titanium-CP with different filler materials*, C21-P-2-22(1175) EUROMAT 2011 – European Congress and Exhibition on Advance Materials and Processes, Montpellier , France, 12-13.09.2011.
- [GHG, 2013] The GHG protocol: A corporate reporting and accounting standard. <http://www.wbcsd.org/> (accesat la data de 25.09.2014).
- [Heuser, 2008] Heuser, H., Jochum, C., ș.a. – *Welding of new pipe steels in modern high efficiency power stations with high steam parameter*, IIW International Conference, Safety and reliability of welded components in energy and processing industry, Published by Verlag der Technischen Universitat Graz, Graz University of Tehnology, Graz, Austria, p.67-74, 10-11 July 2008, ISBN 978-3-85125-019-0
- [Hlinka, 2011] J. Hlinka, Z. Weltsch, J. Berzy, A. Azmejkal – *Impovement of Drop Methodh for the Wetting Angle Determination*, Perner`s contacts, Special Issue2, Volume VI, p.64-71.May 2011, ISSN 1801-674X.
- [Harris, 2013] <http://www.harrisproductsgroup.com/> (accesat la data de 15.01.2013).
- [Iovănaș, 2012] Iovănaș, R. F. – *Cercetări teoretice și experimentale privind creșterea durabilității și fiabilității echipamentelor fabricate prin încărcare prin sudare cu vizibilitate la utilajele terasiere* –Teza de doctorat, Universitatea Transilvania Brasov, 2012.
- [IIW, 2015] <http://www.iw.com> – Site oficial Internațional Institute of Welding (accesat la data de 15.01.2015).
- [Koukal, 2008] Koukal, J., Sondel, M., ș.a. – *Development and microstructure of advanced creep resisteant ferritic steels*, IIW International Conference, Safety and reliability of welded components in energy and processing industry, Published by Verlag der Technischen Universitat Graz, Graz University of Tehnology, Graz, Austria, p.81-85, 10-11 July 2008, ISBN 978-3-85125-019-0
- [Leinenbach, 2011] Leinenbach, C., Vullers, F., ș.a. - *Influence of brazing parameters on the microstructure, residual stresses and mechanical properties of stainless steel-SIC and stainless steel sapphire active braze joints*, C21-P-2-11(0412) EUROMAT 2011 – European Congress and

- Exhibition on Advance Materials and Processes, Montpellier , France, 12-13.09.2011.
- [Lynch, 2013] <http://www.lynchmetals.com/index.php> (accesat la data de 15.01.2013).
- [Lucas, 2013] <http://www.lucasmilhaupt.com/en-US/products/> (accesat la data de 15.01.2013).
- [Moise, 1972] I. Moise, I. - *Elaborarea materialelor neferoase*, Institutul Politehnic București, 1972.
- [Mitelea, 1999] Mitelea I., Lugscheider E., Tillmann, W. – *Știința materialelor în construcția de mașini*, Editura SUDURA, Timișoara, 1999, ISBN 973-98968-6-3.
- [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>
- [Menapace, 2008] Menapace, C., Libardi, S., ș.a – *Microstructure and mechanical properties of an ultra fine Fe-Mo-B alloy produced by mechanical alloying and spark plasma sintering*, International Powder Metallurgy Congress et Exhibition PM2008, Mannheim, Germany, Proceedings Vol. 3, p.9--14, 29 September-1 october 2008, European Powder Metallurgy Association, ISBN 978-1-899072-05-7
- [Mascarenhas, 2008] Mascarenhas, J., Marcelo, Teresa., ș.a. – *Microwave sintering sputter coated 316L powders*, International Powder Metallurgy Congress et Exhibition PM2008, Mannheim, Germany, Proceedings Vol. 3, p.21-25, 29 September-1 october 2008, European Powder Metallurgy Association, ISBN 978-1-899072-05-7.
- [MATFREZ, 2012] MATFREZ - *Materiale și tehnologii performante destinate realizării cușitelor 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.
- [Matweb, 2015] <http://www.matweb.com> – Baza de date online despre materiale (accesat la data de 15.01.2015).
- [NOVABRAZ, 2006] NOVABRAZ - *Materiale novative cu structură amorfă pentru brazare destinate aplicațiilor industriale speciale* – Contract CEEX 221/2006.
- [NANOCERAD, 2007] NANOCERAD – *Nanomateriale de adaos microaliate pentru îmbinarea materialelor ceramice* – contract PNCD II 71-118/2007.
- [Nowacki, 2011] Nowacki, J. – *3-D analysis of stresses of high dimension brazed joins of cermets and steel*, C21-P-2-17(0843) EUROMAT 2011 – European Congress and Exhibition on Advance Materials and Processes, Montpellier , France, 12-13.09.2011.
- [Netzsch, 2015] <http://www.netzsch.com> (accesat 17.12.2015)
- [Onzawa, 1988] Onzawa T., Suzumura A., Ko M.W. – *A new amorphous foil is developed that allows brazing below the transformation temperature of titaniu* - The 19th International AWS Brazing and Soldering Conference, held April 19-21, 1988, in New Orleans, https://app.aws.org/wj/supplement/WJ_1990_12_s462.pdf. (accesat la data de 12.02.2013).

- [OSIM,2014] <http://www.osim.ro> (accesat la data de 07.08.2014).
- [Pode, 2001] Pode, V. - *Procese hidrodinamice*, Editura POLITEHNICA, Timișoara, 2001, ISBN 973-8247-33-0.
- [Pascu, 2002] Pascu, D. R., Iacob, M., Bușilă, M. – *ATLAS Metalografic pentru îmbinări sudate*, Editura Eurostampa, Timișoara, 2002, ISBN 973-687-071-5.
- [ROHS, 2002] ROHS – Restriction of Hazardous Substances Directive 2002/95/EC, List of Banned Substances and Controlled.
- [Roberts, 2012] Roberts P. M. *Brazing – Bridging the Technology Gap*. http://www.brazingandsoldering.org/PDF/winter_2012.pdf (accesat la data de 30.07.2014).
- [REACH, 2013] Regulamentului CE nr. 1907/2006, review 2013, privind înregistrarea, evaluarea, autorizarea și restricționarea substanțelor chimice - European Regulation on Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals - REACH.
- [Rebou, 2015] <http://rebound-roche.com>. (accesat la data de 12.05.2015).
- [STAS 4203, 1974] STAS 4203-74 Metalografie. Luarea și pregătirea probelor metalografice.
- [STAS5500, 1974] STAS 5500-74 Examinare microscopică. Defecte.
- [STAS7626, 79] STAS 7626-79 Metalografie. Microstructuri. Scări etalon pentru oțeluri.
- [STAS5000, 1997] SR 5000-97 Examinare microscopică. Constituenți.
- [Sontea, 1999] Sontea, S., Mangra S. – *Metalurgia pulberilor. Tehnologii de lucru și aplicații*, Editura Universitaria, Craiova, 1999, ISBN 973-9271-80-7.
- [SR 1045, 1999] SR EN 1045:1999 Lipire tare. Fluxuri pentru lipire tare. Clasificare și condiții tehnice de livrare.
- [SR 1978, 2001] SR EN 1978:2001 Cupru și aliaje de cupru.
- [SR 13134, 2002] SR EN 13134:2002 Lipire tare. Calificarea procedurilor de lipire tare.
- [SR 12799, 2002] SR EN 12799:2002 Lipire tare. Examinări nedistructive ale îmbinărilor prin lipire tare.
- [SR 12797, 2002] SR EN 12797:2002 Lipire tare. Incercări distructive ale îmbinărilor prin lipire tare.
- [Schwartz, 2003] Schwartz, M. - *Brazing*, Second Edition, The Materials Information Society, ASM International, Materials Park, Ohio 44073-0002, 2003, ISBN 0-87170-784-5.
- [SR 12797/A1, 2004] SR EN 12797/A1:2004 Lipire tare. Incercări distructive ale îmbinărilor prin lipire tare.
- [SR 6507, 2006] SR EN ISO 6507-1:2006 Materiale metalice. Incercarea de duritate Vickers. Partea 1: Metoda de încercare.
- [SR 6507-1, 2006] SR EN ISO 6507 -1:2006 Materiale metalice. Incercarea de duritate Vickers. Partea 1: Metoda de încercare.
- [Saban, 2006] Saban, R., Dumitrescu, C., Petrescu, M. - *Tratat de știința și ingineria materialelor metalice -Vol.1, Bazele științei materialelor*, Editura AGIR, București, 2006, ISBN 973-720-064-0.
- [Saban, 2007] Saban, R., Dumitrescu, C., Moldovan, M., ș.a. - *Tratat de știința și ingineria materialelor metalice, Vol. 2, Bazele teoretice și ingineria obținerii materialelor metalice*, Editura AGIR, București, 2007, ISBN 973-720-162-1.
- [Strassburg, 2007] F.W. Strassburg, H.Wehtner – *Sudarea oțelurilor inoxidabile*, Editura SUDURA, Timișoara,2007,ISBN 978-973-8359-50-5.

- [Siefert, 2008] Siefert, J., Alexandrov, B., ș.a. – *Examination of phase transformations during PWHT of steel P91*, IIW International Conference, Safety and reliability of welded components in energy and processing industry, Published by Verlag der Technischen Universität Graz, Graz University of Tehnology, Graz, Austria, p.75-80, 10-11 July 2008, ISBN 978-3-85125-019-0
- [SR 1982, 2008] SR EN 1982:2008 Cupru și aliaje de cupru. Lingouri și piese turnate.
- [Scorobețiu, 2008] Scorobețiu, L. – *Materiale speciale. Proprietăți și posibilități de îmbinare*, Editura Lux Libris, Brașov, 2008, ISBN 978-973-131-036-7.
- [Soporan, 2008] Soporan, V. F., Mărginean, I., ș.a. - *Modelarea matematică a proceselor care au loc la turnarea pieselor metalice*, Ed. Casa Cărții de Știință, Cluj-Napoca, Romania, 2008, ISBN 978-973-133-059-4.
- [Sporea, 2008] Sporea I., Bordeasu I., Mandek Fr. – *Aliaje de aluminiu refractare turnate în pistoane de motoare termice*, Editura Politehnica, Timișoara, 2008, ISBN 978-973-625-627-1.
- [Saban, 2009] Saban, 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.
- [SR 3923, 2010] SR EN 3923-1:2010 Pulberi metalice. Determinarea densității aparente. Partea 1: Metoda pâlniei.
- [SR 17672, 2010] SR EN ISO 17672:2010 Lipire tare. Metale de adaos pentru lipire tare.
- [SR 6892, 2010] SR EN ISO 6892-1:2010 Materiale metalice. Incercarea la tracțiune. Partea 1: Metodă de încercare la temperatura ambiantă.
- [SR 3953, 2011] SR EN ISO 3953:2011 Pulberi metalice. Determinarea densității aparente după tasare.
- [SR 3927, 2011] SR EN ISO 3927:2011 Pulberi metalice, cu excepția pulberilor pentru aliaje dure sinterizate. Determinarea compresibilității prin presare uniaxială.
- [SR 11357, 2014] SR EN ISO 11357:2014 Materiale plastice. Analiză calorimetrică diferențială (DSC)
- [SR11358-1, 2014] SR EN ISO 11358-1:2014 Materiale plastice. Termogravimetria (TG) polimerilor. Partea 1; Principii generale.
- [Saru, 2015] <http://www.sarusilver.com/> (accesat la data de 12.11.2015).
- [Silva, 2015] <http://www.silvaloy.com/hiag.php> (accesat la data de 15.01.2015).
- [Science, 2015] <http://www.sciencedirect.com> – Baza de date internațională. (accesat la data de 15.01.2013).
- [Substech, 2015] <http://www.substech.com> - Free and open knowledge source in Materials Engineering. (accesat la data de 15.01.2013).
- [SR 9001, 2015] SR EN 9001:2015 Sisteme de management al calității. Cerințe.
- [SR 14001, 2015] SR EN ISO 14001:2015 Sisteme de menagement de mediu. Cerințe cu ghid de utilizare.
- [Trușculescu, 2008] M. Trușculescu, A. Vîrtosu, R. Pascu – *Materialotehnica, vol.III, Materiale folosite în construcția de mașini, instalații și scule*, Editura Politehnica, Timișoara, 2008, ISBN 973-625-091-1, 978-973-625-575-5.

- [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.
- [Theodor, 2013] <http://www.theodoregray.com/PeriodicTable/>(Accesat 5.10.2013)
- [TWI, 2014] <http://www.twi-global.com/> (Accesat 12.01.2014).
- [Vida, 1999] Vida-Simiti I. – *Proprietățile tehnologice în metalurgia pulberilor*, Editura Enciclopedică, București, 1999, ISBN 973-45-0300-6.
- [Vida, 2003] Vida-Simiti I. – *Dicționar explicativ în metalurgia pulberilor*, Editura Casa Cartii de Știință Cluj-Napoca 2003, ISBN 973-686-438-3
- [VERAG,2004] VERAG - *Realizarea unei familii de vergele învelite ecologice pentru brazare cu aliaje de argint* –Contract RELANSIN 2023, 2004.
- [Voiculescu, 2010] Voiculescu, Ionelia., Rontescu, C., Dondea, L. I. - *Metalografia Îmbinărilor Sudate*, Editura SUDURA, Timisoara, 2010, ISBN 978-973-8359-58-1.
- [Voytovych, 2011] Voytovych, R., Descours, P., ș.a – *Interfacial interactions between a coated WN substrate and a gold-tin alloy*, C21-P-2-12 (0536), EUROMAT 2011 – European Congress and Exhibition on Advance Materials and Processes, Montpellier , France, 12-13.09.2011.
- [Voiculescu, 2014] Voiculescu, Ionelia.- *Raport 89/2014 Analiza microstructurală și măsurători de microduritate probe din aliaje Cu-Sn cu diferite concentrații de P*, Laboratorul pentru încercări metalografice - LAMET, Universitatea Politehnica Bucuresti.
- [Voiculescu, 2015] Voiculescu, Ionelia. - *Raport Nr. 90/2015 Analiza microstructurală a unor probe din aliaje CuPSi*, Laboratorul pentru încercări metalografice - LAMET, Universitatea Politehnica Bucuresti.
- [Voiculescu, 2015] Voiculescu, Ionelia. - *Raport Nr.97/2015 Analiza microstructurală a unor probe brazate cu aliaje Cu-Ag*, Laboratorul pentru încercări metalografice – LAMET, Universitatea Politehnica Bucuresti.
- [Voiculescu, 2016] Voiculescu, Ionelia., Geantă, V., ș.a – *Study dilution effects in the joint brazed with Cu-Ag alloy for stainlles steel components*, The 17th Israel Materials Engineering Conference, February 1-2 2016, Bar-Ilan University, Israel.
- [Voiculescu, 2016] I. Voiculescu, Ionelia., Geantă, V., ș.a – *New alloys from the Cu-P-Si system eased for brazing*, VIIth International Metallurgical Congress, Ohrid, Macedonia, 2016.
- [Wallc, 2012] <http://www.wallcolmonoy.com/brazing-alloy.html> (accesat la data de 12.11.2012).
- [World, 2012] <https://www.worldsteel.org/steel-by-topic/climate-change> (accesat la data de 12.11.2013).
- [Zambon, 2011] Zambon, A., Zanon, M. – *Microstructure and mechanical properties of duplex stainless steel UNS S32900 welds by multipass SMAW and GTAW*, C21-P-2-16(2766) EUROMAT 2011 – European Congress and Exhibition on Advance Materials and Processes, Montpellier , France, 12-13.09.2011.

ANEXE

ANEXA 1.1

ALIAJE DE BRAZARE DIN ARGINT CU CADMIU

Cod	Ag (%)	Cu (%)	Zn (%)	Cd (%)	Alte (%)	Topire (°C)	Descriere	Utilizare
Ag50CdNi	50	15	16	16	3Ni	635-655	Aliaje de brazare universale, cu caracteristici de curgere excelente, si cele mai mici puncte de topire dintre toate materialele de brazare bazate pe argint.	Potrivit pentru brazarea oțelului, cupru, aliaje de cupru, nichel, aliaje de nichel. La brazarea oțelului inoxidabil, conținutul de zinc din aliaj poate cauza coroziune.
Ag50Cd	50	15	16	19	3Ni	620-635		
Ag45Cd	45	15	16	24		620-635		
Ag42Cd	42	17	16	25		608-617		
Ag40Cd	40	19	21	20		595-630		
Ag38Cd	38	20	22	20		610-650		
Ag34Cd	34	26	21	19		612-668		
Ag30Cd	30	28	21	21		607-685		
Ag25Cd	25	30	28	17	0.2Si	605-720		
Ag21Cd	21	35	27	17	0.5Si	610-750		
Ag20Cd	20	40	25	15		605-765		
Ag19Cd	19	39	28	14		630-730		
Ag17Cd	17	41	26	16		620-760		
Ag13Cd	13	44	33	10		605-795		

ANEXA 1.2

ALIAJE DE BRAZARE DIN ARGINT CU NICHEL

COD	Ag (%)	Cu (%)	Zn (%)	Ni (%)	Mn (%)	Topire (°C)	Descriere	Utilizare
Ag27MnNi	27	38	20	5.5	9.5	680-830	Măresc rezistența la coroziune. Manganul ajută brazarea carburilor.	Sunt folosite la brazarea materialelor dificil de brazat, cum ar fi oțelul inoxidabil, oțelul de scule, carbura de wolfram, nichel și aliaje cu nichel.
Ag40Ni	40	30	28	2		670-780		
Ag49MnNi	49	16	23	4.5	7.5	625-705		
Ag49MnNi/1	49	27	21	0.5	2.5	670-690		
Ag50Ni	50	20	28	2		660-715		

ANEXA 1.3

ALIAJE DIN ARGINT FĂRĂ CUPRU

COD	Ag (%)	Zn (%)	Mn (%)	Topire (°C)	Descriere	Utilizare
Ag72Zn	72	28		710-730	Aliaje rezistente la amoniac	Se folosesc la brazarea rezistentă la amoniac, brazarea bronzurilor, oțeluri inox, nichel, brazarea placuțelor dure la scule din industria prelucrătoare.
Ag85Mn	85		15	960-970		

ANEXA 1.4

ALIAJE DIN ARGINT CU INDIUM

COD	Ag (%)	Cu (%)	Ni (%)	In (%)	Topire (°C)	Utilizare
Ag56InNi	56	27	2.5	14.5	600-710	Se folosesc pentru brazarea aliajelor ce vor fi supuse procesului de învelire cu staniu.

ANEXA 1.5

ALIAJE DE BRAZARE DIN ARGINT ȘI CUPRU – TRIMETAL

COD	Ag (%)	Cu (%)	Zn (%)	Ni (%)	Mn (%)	Cd (%)	Topire (°C)	Descriere	Utilizare
Ag49MnNi/1 TR	49	27.5	20.5	0.5	2.5		670-690	Sunt alcătuite din două straturi de aliaj de argint pentru brazare, placate pe un miez de cupru.	Se folosesc la brazarea carburilor pe oțel, în special pentru piese mari (ajută la prevenirea crăpăturilor).
Ag50CdNi TR	50	15	16	3		16	635-690		

ANEXA 1.6

ALIAJE CUPRU - FOSFOR

COD	Ag (%)	Cu (%)	P (%)	Sn (%)	Topire (°C)	Descriere	Utilizare
CuP8		92	8		710-750	Au proprietăți de auto-flux când se folosesc pe cupru, pot sau nu să conțină argint.	Se folosesc pentru lipirea cuprului și a materialelor de bază din cupru (bronzuri, alamă). Este nevoie de flux când brazăm alama sau bronzuri. Nu sunt indicate pentru aliaje feroase din nichel.
CuP7.5		92.5	7.5		710-760		
CuP7		93	7		710-800		
CuP6		94	6		710-880		
CuP7Sn		86	7	7	650-700		
Ag0.3CuPSn	0.3	91.9	7	0.8	700-790		
Ag0.4CuP	0.4	93	6.6		650-810		
Ag2CuP	2	91.5	6.5		650-810		
Ag2CuPSi	2	91.5	6.5		650-810		
Ag5CuP	5	89	6		650-810		
Ag5CuPSi	5	89	6		650-810		
Ag6CuP	6	87	7		650-740		
Ag10CuP	10	84	6		650-750		
Ag15CuP	15	80	5		650-800		
Ag18CuP	18	75	7		650		

ANEXA 1.7

ALIAJE DE BRAZARE CU BRONZ SAU CUPRU

COD	Cu (%)	Zn (%)	Ag (%)	Ni (%)	Sn (%)	Alte (%)	Topire (°C)	Descriere	Utilizare
Cu60Zn	60	40					875-895	Această grupă include diferite categorii de aliaje de brazare cu temperaturi înalte: alama cu scop general; alame cu temperaturi înalte pentru aplicații speciale; alame adiționate cu argint și/sau nichel; cupru pur pentru brazarea cuptoarelor.	Aliaje economice folosite pentru brazare sau pentru procesul de sudobrazare cu flacără oxiacetileni că, cu flux lichid împrăștiat în flacara.
Cu59ZnSn	59	41					875-895		
Cu59ZnSnMn	59	40			1		870-890		
Cu59ZnAg	59	40	1				860-890		
Cu48ZnNi10	48	42		10			890-920		
Cu48ZnNi9Ag	48	42	1	9			890-920		
Cu53ZnNi6	53	41		6			900-920		
Cu97Ni3B	97			3		B 0.03	1081-1101		
Cu87MnCo3	87					Co 3	980-1030		
Cu86MnNi2	86			2			960-990		
Cu85MnNi3	85			3			960-990		
Cu58ZnMnCo2	57.5	38.5				Co 2	880-930		
CuMn38Ni9.5	52.5						880-925		
Cu99.9	99.9			9.5			1083		

ANEXA 1.8

ALIAJE DE BRAZARE DIN NICHEL

COD	Ni (%)	Cr (%)	Fe (%)	Si (%)	B (%)	Altele (%)	Topire (°C)	Descriere	Utilizare
Ni1	73.2	14	4.5	4.5	3.1	C 0.7	1021-1052	Aliaje rezistente la coroziune și/sau la temperaturi extreme.	Ideale pentru brazarea oțelului inoxidabil și aliaje pe bază de nichel.
Ni1a	73.9	14	4.5	4.5	3.1		977-1077		
Ni2	82.9	7	3	4.1	3		971-999		
Ni3	92.6			4.5	2.9		982-1037		
Ni4	94.6			3.5	1.9		982-1066		
Ni5	71	19		10			1080-1135		
Ni6	89					P 11	875		
Ni7	76	14				P 10	890		
Ni8	65.5			7		Mn 23 Cu 4.5	982-1010		
Ni9	81.4	15			3.6		1021-1052		

ANEXA 1.9

ALIAJE DE BRAZARE MIG/TIG

COD	Al (%)	Si (%)	Mg (%)	Mn (%)	Zn (%)	Topire (°C)	Descriere	Utilizare
Al99.8	99.8	0.15	0.02	0.02		647-658	Aliaje de aluminiu.	Se folosesc pentru lipirea aluminului și a aliajelor acestuia.
Al99.5	99.5	0.25	0.03	0.03		647-658		
AlSi5	94.9	5	0.05	0.05		573-625		
AlSi12	87.8	12	0.05	0.15		573-585		
AlMg4.5Mn	85	0.2	4.5	0.5-1		565-638		
AlMg5	84	0.2	5	0.05-2		561-633		
AlMg5Mn	83	0.25	5	0.6-1		565-638		
AlMg3	96.1	0.4	3	0.5		560-630		
MgAl6Zn	6		93		1	510-610		
MgAl9Zn	9		89		2	450-600		

ANEXA 1.10.

ALIAJE DE BRAZARE ECOLOGICE (FARA CADMIU)

COD	Ag (%)	Cu (%)	Zn (%)	Sn (%)	Topire (°C)	Descriere	Utilizare
Ag60Sn	60	23	14	3	620-685	Aliaje cu curgere bună, ductile, ecologice și puternice.	Sunt aliaje ecologice general destinate, potrivite pentru o gamă largă de materiale feroase și non-feroase (oțel, cupru, alamă). La brazarea într-un mediu oxidant se recomantă folosirea fluxului.
Ag56Sn	56	22	17	5	620-650		
Ag55Sn	55	21	22	2	630-660		
Ag45Sn	45	27	25.5	2.5	640-660		
Ag40Sn	40	30	28	2	640-700		
Ag38Sn	38	31	29	2	660-720		
Ag34Sn	34	36	27.5	2.5	630-730		
Ag30Sn	30	36	32	2	650-750		
Ag25Sn	25	40	33	2	680-760		
Ag60	60	26	14		695-730		
Ag44	44	30	26		670-730		
Ag40	40	30	30		660-720		
Ag35	35	32	33		680-730		
Ag30	30	38	32		690-760		
Ag25	25	40	35		690-800		
Ag20	20	44	36		690-810		
Ag12	12	48	40		800-830		
Ag5	5	55	40		820-890		

BrazeTec GmbH

COD	Ag (%)	Cu (%)	Zn (%)	Altele (%)	Topire (°C)	Densitate (g/cm ³)	Rezistența la tracțiune conform DIN EN 12797 (MPa)	
							S 235	E 295
Aliaje fără Cd								
BRAZETEC 5662	56	19	17	5Sn/3Ga	608-630	9,1	350	420
BRAZETEC 5600	56	22	17	5Sn	620-655	9,5	350	430
BRAZETEC 5507	55	21	22	2Sn	630-660	9,4	350	430
BRAZETEC 4576	45	27	25,5	2,5Sn	640-680	9,2	350	430
BRAZETEC 4076	40	30	28	2 Sn	650-710	9,1	350	430
BRAZETEC 3476	34	36	27,5	2,5Sn	630-730	9	360	480
BRAZETEC 3076	30	36	32	2Sn	665-755	8,8	360	480
BRAZETEC 2576	25	40	33	2Sn	680-760	8,7	360	480
BRAZETEC 4404	44	30	26		675-735	9,1	400	480
BRAZETEC 3075	30	38	32		680-765	8,9	380	430
BRAZETEC 2500	25	40	35		700-790	8,8	380	430
BRAZETEC 2009	20	44	36	0,15Si	690-810	8,7	380	430
Aliaje cu Cd								
BRAZETEC 4505	45	17	18	20Cd	620-635	9,4	410	510
BRAZETEC 4003	40	19	21	20Cd	595-630	9,3	410	510
BRAZETEC 3464	34	22	24	20Cd	610-680	9,1	400	480
BRAZETEC 3003	30	28	21	21Cd	600-690	9,2	380	470
BRAZETEC 2201	22	35	28	15Cd	620-730	8,7	380	470
BRAZETEC 2002	20	40	25	15Cd	605-765	8,8	350	430

ANEXA 1.12

SARU SILVER

COD	Topire (°C)	Ag (%)	Cu (%)	Zn (%)	Cd (%)	Altele (%)	Densitate (g/cm ³)	Rezistența la tracțiune (N/mm ²)
Aliaje cu Cd								
SILVER 67Cd	635-720	67	11	12	10		9,9	
SILVER 50Cd	620-640	50	15,5	16,5	18		9,5	420
SILVER 45Cd	607-618	45	15	16	24		9,3	450
SILVER 451Cd	620-635	45	17	18	20		9,4	460
SILVER 44Cd	595-660	44	27	13	15	1P	9,2	
SILVER 43Cd	615-620	43	16	20	21		9,1	400
SILVER 42Cd	610-620	42	17	16	25		9,1	390
SILVER 40Cd	595-630	40	19	21	20		9,3	450
SILVER 38Cd	605-650	38	20	22	20		9,2	420
SILVER 35Cd	610-700	35	26	21	18		9,1	420
SILVER 34Cd	610-680	34	22	24	20		9,1	400
SILVER 30Cd	600-690	30	28	21	21		9,2	380
SILVER 25HCd	607-682	25	30	27,5	17,5		8,8	380
SILVER 25Cd	605-745	25	35	26,5	13,5		9	
SILVER 23Cd	616-735	23	35	27	15		8,7	400
SILVER 21Cd	610-750	21	35,5	26,5	16,5	0,5Si	8,6	380
SILVER 20Cd	605-765	20	40	25	15		8,8	380
SILVER 17Cd	620-760	17	41	26	16		8,7	350
SILVER 13Cd	605-795	13	44	33	10		8,7	350
SILVER12Cd	620-825	12	50	31	7		8,5	410
SILVER 5Cd	335-392	5			95		8,9	
SILVER 2Sd	260-270	2		18	80			
Aliaje fără Cd								
SILVER 925	760-890	92,5	7,3			0,20Li	10,2	
SILVER 85	960-970	85				15Mn	9,4	
SILVER 83	780-830	83	15	2			10,2	
SILVER 75	740-775	75	22	3			10	
SILVER 72	779	72	28				10	350
SILVER 715	780-795	71,5	28			0,5Ni	10	
SILVER 70	690-740	70	20	10			9,8	
SILVER 67	700-730	67	23	10			9,7	
SILVER 65	750-850	65	28			5Mn, 2Ni	9,9	
SILVER 64	690-720	64	20	16			9,7	400
SILVER 63	690-800	63	28,5			2,5Ni,6Sn	9,9	
SILVER 61	690-735	61	29	10				
SILVER 601Sn	620-685	60	23	14		3Sn	9,6	480
SILVER 60	695-730	60	26	14			9,5	450
SILVER 62Sn	600-720	60	30			10Sn	9,8	420
SILVER 575	605-730	58	32			7Sn, 3Mn	9,8	
SILVER 560	620-650	56	22	17		5Sn	9,5	410
SILVER 55Sn	620-660	55	21	22		2Sn	9,4	390
SILVER 561	770-895	56	42			2Ni	9,8	
SILVER 54	718-857	54	40	5		1Ni	9,7	

SILVER 5050	780-870	50	50				9,7	
SILVER 50NCdF	660-750	50	20	28		2Ni	9	450
SILVER 50CdF	688-774	50	16	16			9,4	
SILVER 45Sn	640-680	45	27	25		3Sn	9,2	350
SILVER 45CdF	670-740	45	30	25			9,1	545
SILVER 43CdF	700-775	43	37	20			9,1	400
SILVER 40Sn	640-700	40	30	28		2Sn	9,1	430
SILVER 40CdF	675-725	40	30	30			8,8	
SILVER 4002		40	58			2Ni		
SILVER 38Sn	650-720	38	32	28		2Sn	9,1	430
SILVER 35CdF	680-750	35	32	33			9	450
SILVER 34Sn	630-730	34	36	27		3Sn	9	450
SILVER CdF	680-765	30	38	32			8,9	400
SILVER 30Sn	650-750	30	36	32		2Sn	8,8	440
SILVER 25Sn	680-760	25	40	33		2Sn	8,7	420
SILVER25CdF	700-800	25	41	34			8,8	405
SILVER 25Ni	705-800	25	38	33		2Ni, 2Mn	8,6	
SILVER 20	690-810	20	44	35,9		1Si	8,7	390
SILVER 18Sn	720-790	18	47,2	33		1,8Sn	8,4	
SILVER 16	790-830	16	50	34			8,6	
SILVER 12CdF	800-830	12	48	40			8,5	410
SILVER 09	765-850	9	53	38			8,6	
SILVER 07	665-985	7	85			8Sn	9,1	
SILVER 5CdF	820-870	5	55	39,9		0,1Si	8,4	390
SILVER 4CdF	870-890	4	56	39,7		0,3Si	8,4	370
SILVER 2	880-890	2	58	39,9		0,1Si	8,4	340
SILVER 2Ni	875-895	2	53	42		3Ni	8,4	
SILVER 1	890-900	1	60	38,9		0,1Si	8,3	350

ANEXA 1.13

REBOUND-ROCHE – FSH WELDING GROUP

COD	Topire (°C)	Ag (%)	Cu (%)	Zn (%)	Cd (%)	Altele (%)	A (%)	Densitate (g/cm ³)	Rezistența la tracțiune [daN:mm ²]
BRAZARGENT 1505	820-870	5	54,5	40,4			15	8,4	38
BRAZARGENT 1520 SI	690-810	20	46	33,8		0,2 Si	20	8,4	40
BRAZARGENT 1544	675-735	44	30	26			25	8,9	40
BRAZARGENT 1545	680-800	45	41,5	13,5			25	9,3	47
ALIAJE cu Cd									
BRAZARGENT 2017	610-780	17	41	26	16		30	8,7	38
BRAZARGENT 2020	610-780	20	40	27	13		32	8,5	38
BRAZARGENT 2021	610-750	21	34,8	26	17	0,2 Si	32	8,6	38
BRAZARGENT 2025	605-720	25	30	27,5	17,5			8,8	38
BRAZARGENT 2030	610-690	30	28	21	21		30	8,8	38
BRAZARGENT 2034	610-670	34	25	20	21		30	8,9	40
BRAZARGENT 2035	610-700	35	26	21	18		29	8,9	42
BRAZARGENT 2040	595-630	40	19	21	20		30	9	45
BRAZARGENT 2042	610-620	42	17	16	25		30	9,1	45
BRAZARGENT 400	595-630	40	19	21	20		30	9	45
BRAZARGENT 2045	605-620	45	15	16	24		30	9,1	45
BRAZARGENT 2050	625-635	50	15,5	16,5	18		35	9,2	45
BRAZARGENT 2550	635-660	50	15,5	15,5	16	3 Ni	25	9,2	45
ALIAJEFără Cd									
BRAZARGENT 5018	720-790	18	47,2	33		1,8 Sn	15	8,4	45
BRAZARGENT 5025	680-760	25	40	33		2 Sn	18	8,5	51
BRAZARGENT 5030	665-755	30	36	32		2 Sn	18	8,8	50
BRAZARGENT 5034	630-730	34	36	27		3 Sn	20	8,7	50
BRAZARGENT 5038	660-700	38	31	28,8		2,2 Sn	18	8,8	52
BRAZARGENT 5040	650-710	40	30	28		2 Sn	17	9,1	50
BRAZARGENT 5045	640-680	45	27	25		3 Sn	14	9,1	50
BRAZARGENT 5055	630-660	55	21	22		2 Sn	11	9,2	51
BRAZARGENT 5056	620-655	56	22,5	16,5		5 Sn	25	9,5	35

EUROBRAS – ITALIA

COD	Topire (°C)	Ag (%)	Cu (%)	Zn (%)	Cd (%)	Altele (%)	Caracteristici
Aliaje cu Cd	625-830	9	52	33	6	0,15 Si	Diametru -sârmă: 0,5-3 mm; -vergea nudă: 0,7-3 mm; -vergele învelite: 1,3-4 mm; Lungime standard: 500 mm; EUROFLEX- pe jumătate flexibil; EUROFLUID- deloc felxibil; EUROFON- pe jumătate rigid; Granulație: 20- 100 microni.
EURO N 9 Cd							
EUROFLEX 9 Cd							
EUROFLUID9 Cd							
EUROFON 9 Cd							
EURO N 13 Cd	605-795	13	44	33	10	0,15 Si	
EUROFLEX13 Cd							
EUROFLUID13 Cd							
EUROFON 13 Cd							
EURO N 17 Cd	590-760	17	41	26	16	0,15 Si	
EUROFLEX17 Cd							
EUROFLUID17 Cd							
EUROFON 17 Cd							
EURO N 20 Cd	605-765	20	40	25	15	0,15 Si	
EUROFLEX20 Cd							
EUROFLUID20 Cd							
EUROFON 20 Cd							
EURO N 22 Cd	620-730	22	35	28	15	0,15 Si	
EUROFLEX22 Cd							
EUROFLUID22 Cd							
EUROFON 22 Cd							
EURO N 25 Cd	605-720	25	30	27,5	17,5	0,15 Si	
EUROFLEX25 Cd							
EUROFLUID 25 Cd							
EUROFON 25 Cd							
EURO N 30 Cd	610-700	30	28	21	21	0,15 Si	
EUROFLEX30 Cd							
EUROFLUID30 Cd							
EUROFON 30 Cd							
EURO N 34 Cd	610-670	34	22	24	20	0,15 Si	
EUROFLEX34 Cd							
EUROFLUID 34 Cd							
EUROFON 34 Cd							
EURO N 38 Cd	610-665	38	20	22	20	0,15 Si	
EUROFLEX 38 Cd							
EUROFLUID 38 Cd							
EUROFON 38 Cd							
EURO N 40 Cd	595-630	40	19	21	20	0,15 Si	
EUROFLEX40 Cd							
EUROFLUID40 Cd							
EUROFO 40 Cd							
EURO N 42 Cd	605-620	42	17	16	25	0,15 Si	
EUROFLEX42 Cd							
EUROFLUID 42 Cd							
EUROFON 42 Cd							
EURO N 45 Cd	620-635	45	17	18	20	0,15 Si	
EUROFLEX 45 Cd							

EUROFLUID45 Cd							
EUROFON 45 Cd							
EURO N 50 Cd	620-640	50	15	18	17	0,15 Si	
EUROFLEX 50 Cd							
EUROFLUID 50 Cd							
EUROFON 50 Cd							
Aliaje fără Cd							
EURO N 5 S	830-870	5	55	40		0,15 Si	
EUROFLEX 5 S							
EUROFLUID 5 S							
EUROFON 5 S							
EURO N 12 S	800-830	12	48	40		0,15 Si	
EUROFLEX 12 S							
EUROFLUID12 S							
EUROFON 12 S							
EURO N 20 S	690-810	20	44	36		0,15 Si	
EURIFLEX 20 S							
EUROFLUID20 S							
EUROFON 20 S							
EURO N 25 S	700-790	25	41	34		0,15 Si	
EUROFLEX 25 S							
EUROFLUID25 S							
EUROFON 25 S							
EURO N 30 S	680-765	30	38	32		0,15 Si	
EUROFLEX 30 S							
EUROFLUID30 S							
EUROFON 30 S							
EURO N 44 S	675-735	44	30	26		0,15 Si	
EUROFLEX 44 S							
EUROFLUID44 S							
EUROFON 44 S							
Aliaje Speciale							
EURO N 60 S	695-730	60	26	14			
EUROFLEX 60 S							
EUROFLUID60 S							
EUROFON 60 S							
EURO N 67 S	705-725	67,5	23,5	9			
EURO N 72 S	780	72	28				
EURO N 78 S	780-885	54	36			Sn	

AVIZAT

FIȘĂ TEHNICĂ

VERGELE DIN ALIAJE DE ARGINT
PENTRU BRAZARE
MARCA: **VI Ag25SnSiPR**

SIMBOLIZARE :SR EN ISO 17672:2010
Cod depunere: Ag125
PRODUCATOR: **SUDOTIM TIMIȘOARA**

DESTINAȚIE : Se utilizează pentru realizarea îmbinărilor brazate ale materialelor metalice similare sau diverse (oțel cu oțel, cupru cu cupru, cupru cu oțel, etc.)

CARACTERISTICI

Dimensiuni și abateri limită a vergelelor nude [mm] :

$(3,25^{+0}_{-0,08} ; 3,00^{+0}_{-0,08} ; 2,50^{+0}_{-0,08} ; 2,00^{+0}_{-0,08} ; 1,50^{+0}_{-0,08}) \times 500 \pm 0,5 \text{ mm.}$

Compoziția chimică, medie pe vergea, în % masice :

25% Ag; 40% Cu; 32% Zn; 3% Sn

Densitate aproximativă : 9,0 g/cm³

Compoziția chimică a metalului depus, microaliat prin înveliș, este conformă cu prescripțiile SR EN ISO 17672:2010 cod Ag125.

Se admit abateri la ecartul prescris, în condițiile menținerii caracteristicilor fizice și tehnologice în limitele siguranței garantate.

Invelișul vergelelor este de tipul EH10, conform SR EN 1045:1999, cu adaosuri de elemente de microaliere și catalizatori a reacțiilor de dezoxidare și/sau metalurgice.

INDICAȚII DE UTILIZARE : Se utilizează la brazare, prin procedeu oxi-gaz cu flacără neutră la temperaturi determinate de intervalul de topire al aliajului de cca. : 630-730 °C

CONDIȚII DE LIVRARE : Conform cerințelor negociate.

TERMEN DE GARANȚIE : 1 an

TERMEN DE VALABILITATE : 1,5 ani

Intocmit
Ing. Binchiciu Emilia Florina

AVIZAT

FIȘĂ TEHNICĂ

VERGELE DIN ALIAJE DE ARGINT
PENTRU BRAZARE
MARCA: **VI Ag30SnR**

SIMBOLIZARE :SR EN ISO 17672:2010
Cod depunere : Ag130
PRODUCATOR: **SUDOTIM TIMIȘOARA**

DESTINAȚIE : Se utilizează pentru realizarea îmbinărilor brazate ale materialelor metalice similare sau diverse (oțel cu oțel, cupru cu cupru, cupru cu oțel, etc.)

CARACTERISTICI

Dimensiuni și abateri limită a vergelelor nude [mm] :

$(3,25^{+0}_{-0,08} ; 3,00^{+0}_{-0,08} ; 2,50^{+0}_{-0,08} ; 2,00^{+0}_{-0,08} ; 1,50^{+0}_{-0,08}) \times 500 \pm 0,5 \text{ mm}$.

Compoziția chimică, medie pe vergea, în % masice :

30% Ag; 36% Cu; 32% Zn; 2% Sn

Densitate aproximativă : 8,8 g/cm³

Compoziția chimică a metalului depus, microaliat prin înveliș, este conformă cu prescripțiile SR EN ISO 17672:2010 cod Ag130.

Se admit abateri la ecartul prescris, în condițiile menținerii caracteristicilor fizice și tehnologice în limitele siguranței garantate.

Invelișul vergelelor este de tipul EH10, conform SR EN 1045:1999, cu adaosuri de elemente de microaliere și catalizatori a reacțiilor de dezoxidare și/sau metalurgice.

INDICAȚII DE UTILIZARE : Se utilizează la brazare, prin procedeu oxi-gaz cu flacără neutră la temperaturi determinate de intervalul de topire al aliajului de cca. : 650-750 °C

CONDIȚII DE LIVRARE : Conform cerințelor negociate.

TERMEN DE GARANȚIE : 1 an

TERMEN DE VALABILITATE : 1,5 ani

Intocmit
Ing. Binchiciu Emilia Florina

AVIZAT

FIȘĂ TEHNICĂ

VERGELE DIN ALIAJE DE ARGINT
PENTRU BRAZARE
MARCA: **VI Ag40SnR**

SIMBOLIZARE :SR EN ISO 17672:2010
Cod depunere: Ag140
PRODUCATOR: **SUDOTIM TIMIȘOARA**

DESTINAȚIE : Se utilizează pentru realizarea îmbinărilor brazate ale materialelor metalice similare sau diverse (oțel cu oțel, cupru cu cupru, cupru cu oțel, etc.)

CARACTERISTICI

Dimensiuni și abateri limită a vergelelor nude [mm] :
(3,25⁺⁰_{-0,08} ; 3,00⁺⁰_{-0,08} ; 2,50⁺⁰_{-0,08} ; 2,00⁺⁰_{-0,08} ; 1,50⁺⁰_{-0,08}) x500±0,5 mm .

Compoziția chimică, medie pe vergea, în % masice :
40% Ag; 30% Cu; 28% Zn; 2% Sn

Densitate aproximativă : 9,0 g/cm³

Compoziția chimică a metalului depus, microaliat prin înveliș, este conform cu prescripțiile SR EN ISO 17672:2010 tipul Ag140.

Se admit abateri la ecartul prescris, în condițiile menținerii caracteristicilor fizice și tehnologice în limitele siguranței garantate.

Invelișul vergelelor este de tipul EH10, conform SR EN 1045:1999, cu adaosuri de elemente de microaliere și catalizatori a reacțiilor de dezoxidare și/sau metalurgice.

INDICAȚII DE UTILIZARE : Se utilizează la brazare, prin procedeu oxi-gaz cu flacără neutră la temperaturi determinate de intervalul de topire al aliajului de cca. : 690-790 °C

CONDIȚII DE LIVRARE : Conform cerințelor negociate.

TERMEN DE GARANȚIE : 1 an

TERMEN DE VALABILITATE : 1,5 ani

Intocmit
Ing. Binchiciu Emilia Florina

AVIZAT

**PROCEDURA DE FABRICAȚIE ÎN REGIM DE ASIGURARE A CALITĂȚII A
VERGELELOR PENTRU BRAZARE
PF1 – SDT nr. 18 revizia 0/2016**

1. Scop

Prezenta procedură stabilește condițiile de execuție, inspecție și certificare a caracteristicilor tehnice și tehnologice ale vergelelor învelite cu învelișuri compozite, activante chimic și/sau metalurgic.

2. Domeniul de aplicare

Fabricația în serie mică a vergelelor, marca VIAg25SnSiPR; VIAg30SnR și VIAg40SnR pe liniile de producție OERLIKON și SDT cu multiplicator de presiune din dotarea SC SUDOTIM AS SRL Timișoara

3. Documente de referință

- SR EN 9001:2015 Sisteme de management al calității. Cerințe.
- SR EN ISO 17672:2010 Lipire tare. Metale de adaos pentru lipire tare.
- SR EN 1045:1999 Lipire tare. Fluxuri pentru lipire tare. Clasificare și condiții tehnice de livrare.
- Cerere de brevet - A/00032/18.01.2016 - Vergele învelite pentru brazare și procedeu de realizare– Binchiciu, Emilia Florina, Voiculescu, Ionelia., ș.a.
- ROHS – Restriction of Hazardous Substances Directive 2002/95/EC, List of Banned Substances and Controlled.

4. Informații și cerințe

Procedeul de fabricație este prezentat sintetic în fluxul tehnologic de fabricație (Figura 1) și tabelele 1,3,5 cu parametrii de proces și tabelele 2,4 cu parametrii de omogenizare.

Tabelul 1. Parametrii de proces folosiți la fabricarea vergelelor VIAg25SnSiPR.

Parametrii de proces	Valori optimizate
Timp de omogenizare uscată	8 ± 2 min
Timpul de omogenizare umedă	6 ± 2 min
Presiune brichetare	20 ± 0,5 MPa
Presiune extrudare	20±1 MPa
Debit masic vergele	cca. 5,9 kg/oră
Debit masic amestec înveliș	cca. 2,5kg/oră
Viteză bandă preluare vergele învelite	cca. 9kg/oră

Tabelul 2. Parametrii de omogenizare pentru fabricarea VIAg30SnR

Parametrul de lucru	Valori efective
Dimensiuni particule de omogenizat	Maxim 0,05 mm
Număr componente	6 – cu participări cuprinse între 40% și 0,5%
Diametrul melcilor	150±1 mm
Turația melcilor	80 rot/min
Interstițiu melc placă de presiune	10±1 mm
Putere motor	8,5 KVA
Turație motor	1500 rot/min
Temperatura apei de încălzire	95±5°C
Durata de omogenizare	15 min. până la atingerea temperaturii de 60°C a masei de învelire

Tabelul 3. Parametrii de proces folosiți la fabricarea vergelelor VIAg30SnR.

Parametrii de proces	Valori experimentale
Temperatura de brichetare	Min. 40°C
Presiune brichetare	20 ±0,1 MPa
Presiune extrudare	25±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

Tabelul 4. Parametrii de omogenizare pentru fabricarea VIAg40SnR

Parametrul de lucru	Valori efective
Dimensiuni particule de omogenizat	Maxim 0,2 mm
Număr componente	6–cu participări cuprinse între 35-5%
Diametrul melcilor	150±1 mm
Turația melcilor	60 rot/min
Interstițiu melc placă de presiune	10±1 mm
Putere motor	8,5 KVA
Turație motor	1500 rot/min
Temperatura apei de încălzire	90±5°C
Durata de omogenizare	20 min. până la atingerea temperaturii, în 5 puncte simultan, de 45°C a masei de învelire

Tabelul 5. Parametrii de proces folosiți 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

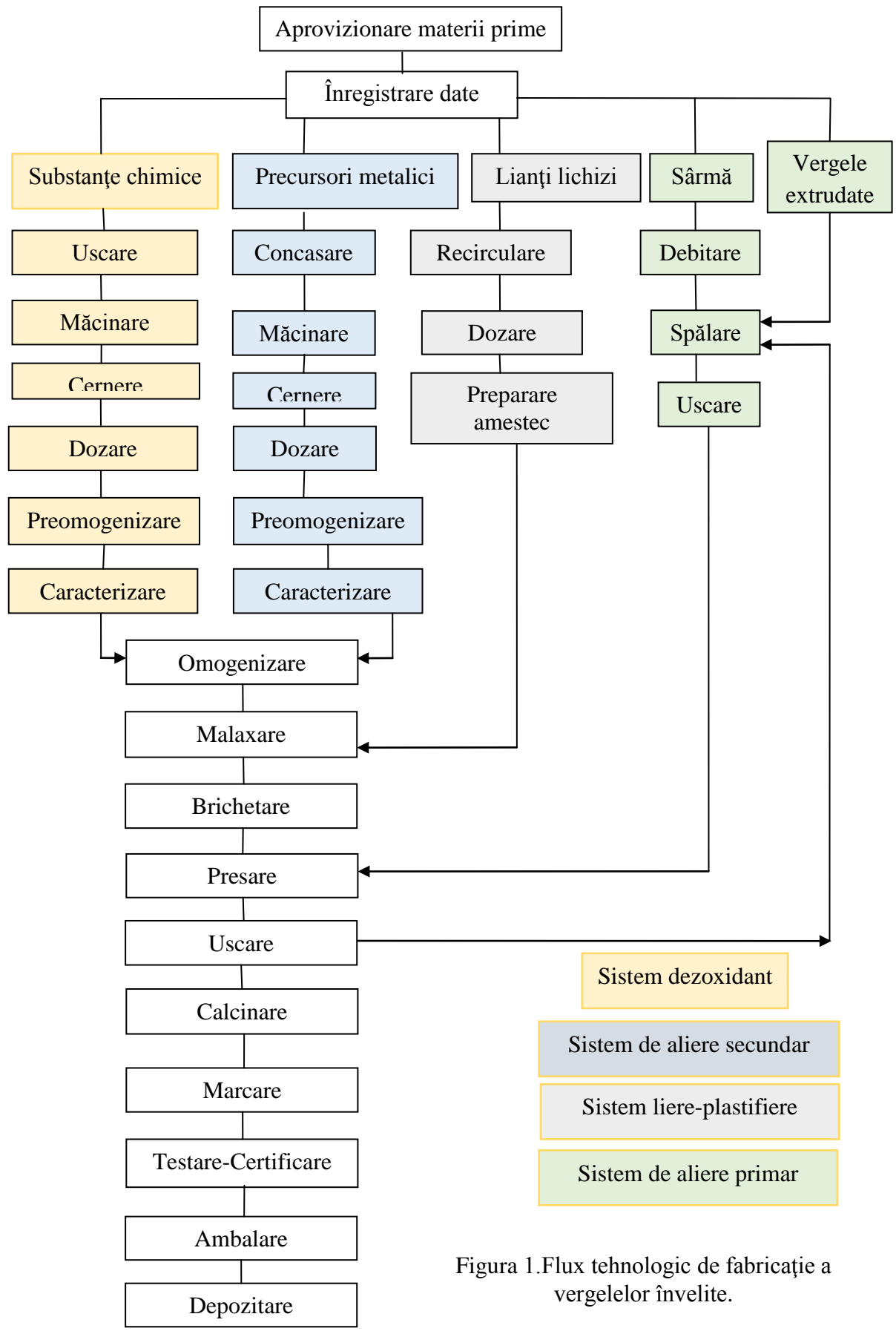


Figura 1. Flux tehnologic de fabricație a verzelelor învelite.

În fișele de trasabilitate se fac înregistrări obligatorii pentru:

A. Ordinul de presare, capitolele referitoare la :

- rețeta de produs;
- caracteristicile fizico-chimice și tehnologice ale constituenților din sistemele de dezoxidare, de generare a straturilor tampon/acroș și de liere;
- utilaje și parametrii tehnologici de proces a operațiilor de realizare a masei de învelire;
- indicele de amestecare, la 10 loturi consecutive, a materialelor constitutive ale masei de învelire. Metoda de verificare;

Caracterizarea rapidă a gradului de amestecare a masei de învelire se realizează etapizat, la intervale de timp prestabilite prin:

✓ extragerea unor probe de amestec din 5...24 de poziții distincte din incinta omogenizatorului utilizat,

✓ elaborarea și realizarea epruvetelor de analizat prin dozarea volumetrică, metoda Hall [Cojocaru, 2009] a amestecului de analizat (Figura 2),

- ✓ topirea în cuptoare cu mediu protejat a amestecului de pulberi,
- ✓ prelucrarea suprafeței de analizat prin procedee specifice analizelor spectrale,
- ✓ analiza spectrală a epruvetelor și compararea rezultatelor obținute.

Verificarea omogenității vergelelor învelite se face pe 5...25 vergele învelite, extrase aleatoriu din lotul de fabricație în faza de extrudare umedă. Etapele metodei constau în:

- ❖ calcinarea rapidă a vergelelor obținute,
- ❖ așezarea vergelelor pe un suport metalic 500x200x3 mm prelucrat la luciu metalic (Figura 3),
- ❖ topirea în cuptor cu mediu controlat a vergelelor învelite,
- ❖ eșantionarea debitarea și prelucrarea de epruvete,
- ❖ analiza spectrală și compararea rezultatelor.



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

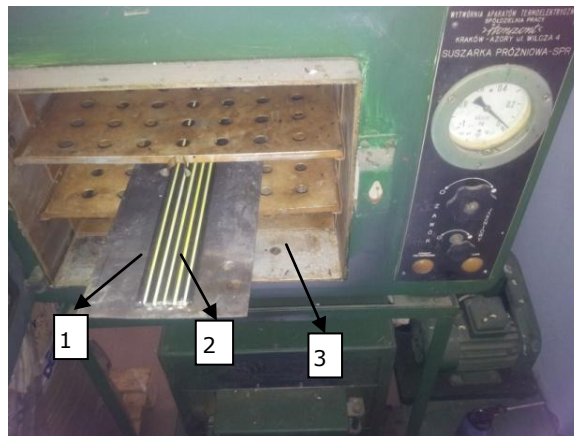


Figura 3. Vergele învelite de analizat.
1-vergea învelită; 2-element separator din material ceramic grafitat; 3-cuptor cu incintă vidată.

- timpii de omogenizare la fiecare lot de fabricație;
- utilajele și parametrii tehnologici de proces a operațiilor de extrudare a învelișurilor compozite pe vergelele nude, la fiecare al 10-lea lot de producție;
- omogenitatea depunerilor realizate cu vergelele menționate la Metoda de verificare (Figura.3);
- diagnoza de uscare-calcinare a vergelelor învelite.

B. Testarea și certificarea vergelelor învelite urmărește determinarea și înregistrarea pe lotul de fabricație a:

- compoziției chimice a metalului depus.

Analiza chimică se realizează prin metode spectrale (Figura 4) pe mostre din metal depus (MD) (Figura 5) și pe vergele (MV). Analiza chimică pe MV se realizează cu dispozitivul din dotarea spectrometrului. Precizia rezultatelor depinde de modul de pregătire (spălare, polizare și decapare) a materialelor analizate. Repetarea examinărilor se face pe metalul neatacat de o scânteiere anterioară.



Figura 4. Analiza chimică MV și MD.

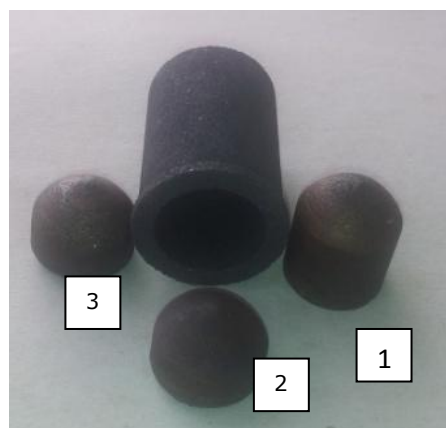


Figura 5. Creuzet din grafit și metal depus (MD) cu vergele învelite.

Depunerile se realizează cu flacără oxi-acetilenică cu caracter neutru spre carburant, cu vergelele învelite, în 5 straturi succesive, într-un creuzet din grafit (Figura 5). Temperatura între straturi este de 20°C , iar răcirea se face în apă la 20°C . În scopul reducerii pericolului de contaminare a MD cu carbon, provenit din creuzetul de grafit, acesta se vopsește la interior cu o soluție apoasă de silicat de sodiu lichid și flux dezoxidant FH10. După vopsire creuzetul se uscă timp de două ore la temperatura de $150 \pm 10^{\circ}\text{C}$.

- testarea caracteristicilor tehnologice de topire a vergelelor învelite și de umectare a materialelor de bază;
- încadrarea caracteristicilor determinate în prescripțiile standard și în cele din fișele tehnice de produs;
- realizarea declarațiilor de conformitate de origine și siguranță în exploatare.

Elaborat
Ing Binchiciu Emilia Florina