**DEZVOLTAREA ALIAJELOR DE BRAZARE AMORFE PE BAZĂ DE CUPRU UTILIZATE PENTRU ÎMBINĂRI CU-CU/INOX**

Rezumat

Teza de doctorat intitulată *“DEZVOLTAREA ALIAJELOR DE BRAZARE AMORFE PE BAZĂ DE CUPRU UTILIZATE PENTRU ÎMBINĂRI CU-CU/INOX”* este structurată pe şapte capitole, cuprinde 155 pagini, 141 figuri, 22 tabele şi 106 de titluri bibliografice.

În *capitolul întâi* sunt redate consideraţiile generale privind procesul de brazare. Brazarea sau lipirea tare este o operaţie prin care se realizează o îmbinare nedemontabilă, eterogenă, a unor piese metalice, prin intermediul unui aliaj de lipire topit, ce are temperatura de topire mai mare de 450°C. Aliajul de lipire topit umectează materialul de bază solid, în prezenţa unui flux de lipire, gaz de protecţie sau vacuum. Temperatura de lipire este întotdeauna mai mică decât temperatura de topire a materialului de bază, de aceea, faţă de sudare, brazarea este considerată un procedeu “rece”. În general, tehnologia realizării îmbinărilor prin brazare presupune parcurgerea următoarelor etape:

* pregătirea componentelor; aceată etapă presupunând curăţirea componentelor prin degresare, decapare, curăţire mecanică, precum şi, în unele cazuri, preacoperirea cu aliaj de lipire.
* încălzirea la temperatura de activare a fluxului decapant şi aplicarea acestuia;
* aplicarea aliajului de lipire;
* răcirea, solidificarea, curăţarea resturilor de flux.

Principalele tipuri de îmbinări lipite sunt: îmbinare prin suprapunere, lipire cap la cap, lipirea cap la cap cu eclise, îmbinare în T.

Lipirea oţelurilor inoxidabile trebuie să se realizeze prin metode de lipire cât mai rapide, care să asigure o viteză de răcire cât mai mare (lipirea prin rezistenţă, lipire aprin inducţie) şi în atmosfere lipsite de oxigen (lipirea în cuptor cu vid/atosferă de gaz inert), pentru evitarea precipitării carburilor de crom, respectiv a formării oxizilor duri şi stabili de pe suprafaţa pieselor.

La brazarea cuprului şi aliajelor acestuia (alame, bronzuri) trebuie luate în considerare valorile ridicate ale conductibilităţilor termice şi electrice ale acestora. În consecinţă, se impune utilizarea unor surse de căldură mai puternice decât la brazarea aliajelor feroase. Procedeele recomandate pentru brazarea cuprului şi aliajelor acestuia sunt lipirea cu flacără oxi-acetilenică, lipirea prin inducţie, lipirea în cuptor cu atmosferă protectoare sau în vid şi lipirea prin rezistenţă.

Din categoria materialelor de adaos utilizate la brazare fac parte aliajul de lipire şi fluxul de lipire. Aliajele de lipire sunt aliaje sub formă de sârme, vergele, table, bare, granule sau pulberi, cu ajutorul cărora se îmbină materialul de bază. Pentru brazarea oţelurilor inoxidabile au fost elaborate aliaje de brazare pe bază de Ni-Cr. Acestea sunt de regulă aliate cu B, Si şi P pentru formarea unor eutectice care diminuează temperatura de topire relativ înaltă a matricilor de Ni respectiv Ni-Cr şi astfel este îmbunătăţită comportarea la curgere şi capacitatea de umectare acestor aliaje. Un mare dezavantaj al acestor aliaje pe bază de Ni este prezenţa în structură a fazelor dure ca boruri (Ni3B, CrB) sau combinaţii chimice ale fosforului şi siliciului cu Ni şi Cr (Ni3Si), care au ca efect o creşterea fragilităţii aliajului. O altă grupă importantă de materiale de adaos pentru brazare o formează materialele de adaos cu metale nobile, pe bază de Au, Ag, Pd şi Pt. Ele se caracterizează prin temperaturi de topire inferioare aliajelor pe bază de Ni şi pot fi utilizate la brazarea unei game mai mare de materiale de bază deoarece pe lângă oţel înalt aliat şi superaliaje se pot braza şi metale şi aliaje neferoase speciale şi chiar ceramică metalizată. Aliajele de lipire pe bază de metale nobile prezintă dezavantajul unei rezistenţe la coroziune nesatisfăcătoare în unele aplicaţii, precum şi al unui preţ de cost foarte ridicat. În cazul brazării cuprului şi aliajelor sale se folosesc cu precădere aliaje pe bază de cupru, de regulă cu ados de fosfor şi aliaje cu bază de argint. Utilizarea acestor aliaje se face întotdeauna împreună cu fluxuri de topire.

Fluxurile de lipire au rolul de a curăţi suprafeţele componentelor şi de a le proteja pe durata operaţiei de lipire. Ele trebuie să intre în acţiune la o temperatură inferioară celei de topire a aliajului de lipire.

*Capitolul al doilea* cuprinde o sinteză privind aliaje de brazare cu structură amorfă. Aliajele metalice amorfe (în special sticlele metalice) prezintă caracteristici deseori execepţionale, neasociate într-un asemenea mod în nici o altă clasă de materiale cunoscute.

Absenţa cristalinităţii conduce la valori ridicate ale rezistenţei la rupere în sticlele metalice, uşurinţă deosebita de magnetizare, atenuarea extrem de redusă a undelor acustice şi o rezistivitate electrică apreciabilă. De asemenea, omogenitatea structurală şi o anumită compoziţie chimică conduc la o mare rezistenţă la coroziune electrochimică. Solubilitatea nelimitată a componentelor chimice din compoziţia sticlelor metalice, în comparaţie cu solubilităţile limitate manifestate în majoritatea sistemelor de aliaje cristaline, stă la baza unor proprietăţi de transport electronic la temperaturi joase neîntâlnite la alte clase de materiale.

Sticlele metalice, prezentând legături interatomice de tip metalic, au proprietăţi care le diferenţiază net de sticlele clasice nemetalice cum sunt: ductilitatea care le asigură posibilitatea de a fi prelucrate prin deformare plastică şi o comportare nefragilă la rupere, conductivitate electrică şi termică si proprietăţi optice specifice (opacitate şi luciu metalic).

Aliajele de brazare cu structură amorfă asigură îmbinări brazate cu o rezistenţă mecanică mai mare decât limita de curgere a materialului de bază, dar şi cu o bună rezistenţă la oboseală şi coroziune. S-au dezvoltat la scară industrială aliaje amorfe pe bază de Ni sau Ni-Cr folosite la brazarea diferitelor componente din oţeluri inoxidabile şi superaliaje pe bază de Ni sau Co din alcătuirea schimbătoarelor de căldură, a catalizatorilor, a paletelor de la turbinele cu gaz sau a altor componente din industria aerospaţială sau energetică.

În *capitolul al treilea* sunt definite scopul şi obiectivele cercetării. Scopul lucrării îl reprezintă dezvoltarea unor aliaje de brazare cu structură amorfă pe bază de cupru, autofluxante, cu temperatură de topire scăzută şi care să poată fi utilizate la brazarea cuprului, a aliajelor sale şi a oţelurilor inoxidabile. Obiectivele propuse pentru atingerea acestui scop sunt:

* Fundamenatrea teoretică a procesului de brazare
* Elaborarea unui aliaj de brazare pe bază de cupru cu structură amorfă
* Brazarea cuprului şi oţelurilor inoxidabile cu aliajul amorf elaborate
* Optimizarea tehnologiei de brazare prin rezistenţă utilizând aliajul de brazare amorf

*Capitolul al patrulea* se referă la cercetările experimentale privind elaborarea aliajului amorf de brazare pe bază de cupru. Pentru obţinerea aliajului de brazare amorf s-a ales metoda „melt-spinning”, care presupune răcirea ultrarapidă a topiturii pe un cilindru aflat în mişcare de rotaţie. Pentru elaborarea benzilor amorfe prin metoda răcirii ultrarapide a topiturii pe un cilindru aflat în mişcare de rotaţie trebuie parcurse următoarele etape: elaborarea unui aliaj primar cu o compoziţie chimică favorabilă amorfizării şi retopirea şi turnarea continuă a aliajului primar pe o rolă de răcire aflată în mişcare de rotaţie.

Ţinând cont de condiţiile impuse unui aliaj de brazare şi urmărind obţinerea unei temperaturi de topire şi a unui interval de solidificare cât mai mici, precum şi un caracter autofluxant, s-a ales următoarea compoziţie chimică pentru aliajul primar: Cu75Ni7Sn5P13. Turnarea aliajului primar s-a realizat într-o cochilă metalică, obţinându-se bare de diametru φ10 mm şi lungimi de 30 mm. Aliajul primar a fost supus analizei structurale prin microscopie optică şi prin difracţie de raze X. Pentru verificarea compoziţiei chimice, aliajul primar a fost supus şi analizei EDAX. Structura microscopică a aliajului primar este o structură dendritică, specifică stării turnate a metalelor. Se remarcă prezenţa unei soluţii solide pe bază de Cu şi un amestec eutectic distribuit printre cristalele dedritice specifice soluţiei solide. Difractograma aliajului primar atestă prezenţa în structura aliajului primar a soluţiei solide pe bază de cupru precum şi a unor compuşi chimici şi intermetalici ai cuprului şi ai nichelului cu fosforul şi cu staniul. Spectrul EDAX atestă prezenţa elementelor componente ale aliajului, fără alte impurităţi. De asemenea, cuantificarea proporţiei masice şi atomice a elementelor componente atestă faptul că nu au existat pierderi semnificative prin oxidare ale acestora.

Elaborarea aliajului amorf sub formă de benzi s-a realizat pe o instalaţie de răcire rapidă a topiturii bazată pe metoda melt-spinning şi s-au obţinut benzi ductile, continue, uniforme din punct de vedere geometric, având grosimi de 25 μm şi lăţimi de 1,5 mm. Benzile elaborate au fost supuse analizei prin difracţie de raze X şi analizei calorimetrice diferenţiale. Spectrul de difracţie certifică structura amorfă a aliajului de brazare elaborat sub formă de bandă prin absenţa maximelor de difracţie nete specifice structurii cristaline. Curba DSC a aliajului de brazare amorf prezintă un peak exoterm, ce marchează un proces de cristalizare primară a fazei amorfe în jurul temperaturii de 200oC, şi un peak endoterm ce indică procesul de topire a aliajului în jurul temperaturii de 637oC. Stabilitatea termică a aliajului de brazare amorf elaborat este relativ scăzută, însă şi temperatura de topire şi intervalul de solidificare sunt relativ reduse, deziderat dorit în cazul aliajelor de brazare.

În *capitolul al cincilea* s-a studiat brazarea cuprului şi oţelurilor inoxidabile cu aliaj de brazare amorf pe bază de cupru. Pentru brazarea cuprului şi a oţelurilor inoxidabile cu aliajul de brazare amorf elaborat, s-a optat pentru lipirea prin rezistenţă electrică, respectiv pentru lipirea prin inducţie.

În cazul brazării prin rezistenţă electrică principalii parametrii de proces care influenţează realizarea îmbinării lipite sunt curentul de lipire şi durata de lipire. S-au realizat mai multe seturi de îmbinări prin suprapunere, utilizându-se platbenzi de cupru de grosime de 1 mm. Datorită prezenţei fosforului în aliajul de brazare, care reacţionează cu oxigenul din atmosferă în timpul procesului de lipire, în cazul lipirii cuprului nu s-au utilizat fluxuri de lipire. Cercetările experimentale au vizat şi brazarea platbernzilor din oţel inoxidabil austenitic cu aliaj de lipire amorf pe bază de cupru. Şi în acest caz au fost folosite platbenzi din oţel inoxidabil austenitic de grosime de 1 mm. S-au realizat mai multe seturi de probe, urmărindu-se modificarea parametrilor de proces astfel încât să se obţină îmbinări brazate cu o structură omogenă, fără sufluri sau incluziuni şi fără topirea sau afectarea termică a materialului de bază. Cercetările experimentale au urmărit şi realizarea de îmbinări brazate de tipul cupru cu oţel inoxidabil, utilizându-se ca materiale de bază platbenzi din oţel inoxidabil austenitic şi de cupru de grosime de 1 mm.

Îmbinările brazate au fost supuse analizei structurale prin microscopie optică, microscopie electronică, analiză EDAX precum şi la încercări mecanice la forfecare. Analiza structurală prin microscopie optică şi electronică a îmbinărilor brazate a pus în evidenţă prezenţa unei structuri omogene, monofazice, fără incluziuni sau compuşi intermetalici. De asemena nu s-a observat formarea oxizilor stabili pe suprafaţa pieselor.

Structura monofazică a îmbinărilor brazate este atestată şi prin comportamentul ductil pe care acestea l-au prezentat la încercare de rupere prin forfecare. În cazul îmbinărilor cupru –cupru ruperea probelor supuse încercării la forfecare s-a produs în materialul de bază. La îmbinările oţel inoxidabil-oţel inoxidabil, respectiv cupru-oţel inoxidabil rezistenţa la rupere prin forfecare a prezentate valori superioare limitei de curgere a materialului de bază. Prin urmare, este necesară optimizarea parametrilor de proces (curent de lipire dar mai ales durata de lipire) care să conducă la o îmbinare lipită cu o structură monofazică, cu un comportament ductil şi cu o bună rezistenţă la rupere prin forfecare

Spre deosebire de brazarea prin rezistenţă, unde încălzirea şi topirea aliajului de lipire se realizează datorită rezistenţelor de contact dintre aliajul de lipire şi materialul de bază, precum şi datorită rezistivităţii ridicate a aliajului de lipire, în cazul brazării prin inducţie, încălzirea şi topirea aliajului de lipire se realizează ca urmare a căldurii rezultate în urma încălzirii prin inducţie a materialului de bază. Prin urmare, în acest caz se produce o încălzire a materialului de bază până la o temperature superioară temperaturii de topire a aliajului de lipire. În consecinţă, parametrii tehnologici ai procesului de brazare prin inducţie trebuie să fie riguros controlaţi petru a realiza topirea aliajului de lipire, fără însă a a afecta termic prea mult materialul de bază şi fără a-l topi parţial. Principalii parametrii de proces care influenţează realizarea îmbinării lipite sunt: tensiunea curentului de inducţie, frecvenţa curentului, intensitatea curentului şi durata de lipire. Stabilirea parametrilor tehnologici (tensiunea curentului de inducţie şi durata de lipire) s-a făcut experimental, astfel încât să nu apară topirea materialului de bază. S-au realizat mai multe seturi de îmbinări a unui manşon din cupru pe o ţeavă de cupru de diametrul de 10 mm.

Analiza structurală prin microscopie optică şi electronică a îmbinărilor brazate prin inducţie a pus în evidenţă o structură omogenă cu un aspect dendritic. Şi în acest caz s-a constatat o bună întindere şi umectare precum şi caracterul autofluxant al aliajului de brazare cu structură amorfă, brazarea realizânduse fără flux de lipire.

La durate de brazare mai mari s-a constatat apariţia unui ameste macanic eutectic în structura îmbinării brazate, confirmând faptul că în cazul brazării prin inducţie viteza de răcire a aliajului de lipire topit este mai redusă decât în cazul brazării prin rezistenţă în puncte.

În *capitolul al şaselea* este prezentată o modelare matematică a procesului de brazare prin rezistenţă utilizând metoda experimentului factorial. Procesul de brazare este influenţat de un număr mare de parametri, care influenţează calitatea îmbinării. Aceştia au fost selectaţi şi analizaţi cu ajutorul soft-ului Minitab 16. Dintre parametrii consideraţi importanţi şi care vor fi analizaţi pe parcursul acestui experiment se enumeră: curentul de lipire, timpul de lipire si forţa de apasare. Răspunsul urmărit este calitatea îmbinării brazate. Ţinând cont de faptul că s-au realizat îmbinări brazate prin suprapunere, caliatea îmbinării este dată de rezistenţa mecanică la forfecare (Rf). Obiectivele acestui experiment sunt stabilirea ponderii de influenţă a factorilor de control, modul în care se schimbă răspunsul urmărit pe parcursul experimentului când fiecare dintre aceşti factori este schimbat, precum si optimizarea procesului. S-au trasat următoarele reprezentări grafice pentru funcţia de răspuns analizată: graficele reziduurilor, diagrama Pareto, graficul efectelor factorilor de influenţă, graficul de interacţiune între factorii de influenţă, graficele de contur ale funcţie de răspuns, graficele suprafetei 3D ale functiei de raspuns şi graficul de optimizare. În toate situaţiile s-au generat relaţii de regresie liniară multiplă ce stabilesc legătura dintre rezistenţa mecanică la forfecare şi principalii parametrii tehnologici ai procesului de brazare care permit optimizarea acestora

*Capitolul al şaptelea* prezintă concluziile finale, contribuţiile originale şi formulează perspectiva privind direcţiile de cercetare în tematica ce face obiectul tezei de doctorat. Prin prisma obiectivelor propuse, precum şi în urma rezultatelor cercetărilor teoretice şi experimentale obţinute pe parcursul elaborării tezei de doctorat, principalele contribuţii personale pot fi sintetizate după cum urmează.

* S-a realizat o prezentare sintetică a stadiului actual privind brazarea a oţelurilor inoxidabile şi aliajelor de cupru, identificându-se problemele ce apar la brazarea cu aliaje de lipire convenţionale.
* S-au efectuat cercetări teoretice şi practice privind posibilitatea elaborării unui aliaj de lipire pe bază de Cu, cu structură amorfă, prin răcirea ultrarapidă a topiturii.
* S-a elaborat un aliaj de lipire din familia Cu-Sn-Ni-P sub formă de bandă continuă, ductilă şi uniformă din punct de vedere geometric, prin metoda melt-spinning, având o structură amorfă şi caracter autofluxant.
* S-a realizat caracterizarea structurală a aliajului de lipire elaborat, punându-se în evidenţă structura amorfă a acestuia prin metode moderne de investigaţie: microscopie electronică (SEM, EDAX), difracţie de raze X (RDX), analiză calorimetrică diferenţială (DSC).
* S-au efectuat cercetări privind brazare cuprului şi a oţelurilor inoxidabile cu aliajul de lipire elaborat, fără utilizarea fluxului de lipire. S-au abordat două procedee: brazarea electrică prin presiune în puncte şi brazarea prin inducţie.
* S-au caracterizat din punct de vedere structural şi al proprietăţilor mecanice îmbinările brazate, punându-se în evidenţă structura monofazică a îmbinării brazate şi compotamentul ei ductil. De asemenea, s-a remarcat faptul că îmbinările brazate prezintă o bună rezistenţă la rupere prin forfecare, superioară limitei de curgere a materialului de bază.
* S-a realizat modelarea matematică a procesului de brazare prin rezistenţă prin proiectarea unui experiment factorial complet general. S-au stabilit principalii parametrii tehnologici care înfluenţează rezistenţa mecanică la forfecare şi s-au generat funcţii de regresie liniară multiplă ce stabilesc legătura dintre rezistenţa mecanică la forfecare şi aceştia. Astfel se poate realiza optimizarea parametrilor tehnologici pentru maximizarea rezistenţei mecanice la forfecare.