



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENTIE

(21) Nr. cerere: **a 2013 00078**

(22) Data de depozit: **23.01.2013**

(41) Data publicării cererii:
29.08.2014 BOPI nr. **8/2014**

(71) Solicitant:

• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
INGINERIE ELECTRICĂ ICPE - CA,
SPLAIUL UNIRII NR.313, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:

• LUNGU MAGDALENA VALENTINA,
BD. IULIU MANIU NR. 65, BL. 7P, SC. 7,
ET. 2, AP. 211, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,
RO;
• ION IOANA, STR. MUNTELUI NR. 4,
BL. V3, SC. B, ET. 1, AP. 27, HUNEDOARA,
HD, RO;

• TSAKIRIS VIOLETA,
ȘOS. NICOLAE TITULESCU NR.18, BL.23,
SC. B, ET. 4, AP.66, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;
• ENESCU ELENA, STR. DRUMUL
TABEREI NR. 64, BL. F4, SC. 5, ET. 1,
AP. 80, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• LUCACI MARIANA, BD. DINICU GOLESCU
NR. 39, BL. 5, SC. 2, ET 5, AP. 54,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
• GRIGORE FLORENTINA, STR.PĂTULULUI
NR.6, BL.5, SC.1, AP.43, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;
• BRĂTULESCU ALEXANDRA,
STR.BECĂTEI 29, BL.VN 9, SC.A, ET.5,
AP.23, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO

(54) PROCEDEU DE OBȚINERE JONCȚIUNI PLANARE DE TIP MATERIAL CARBONIC-OȚEL

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor joncțiuni planare de tip material carbonic - oțel, care se îmbină, prin lipire la cald, cu un material metalic adeziv, pe bază de aliaj de Sn, cu aplicații pentru o gamă largă de produse sau componente din electrotehnică, electronică, industria auto și aeronaumatică sau din alte domenii, care funcționează la temperaturi de lucru mai mici de 220°C. Procedeul conform inventiei pornește de la semifabricate din material carbonic, respectiv, electrografit, de formă paralelipipedică, acoperite electrochimic cu un strat uniform, omogen și aderent, de Cu, și

table de oțel hipoeutectoid cu suprafețele curățate chimic, care se stanează termic și se îmbină la cald prin presare, obținându-se un material de tip sandviș, format din material carbonic - aliaj de lipit - oțel, cu rezistență la încovoiere de 90...110 MPa, determinată prin metoda în trei puncte, având materialul carbonic în compresie, cu aliajul metalic din zona de îmbinare de microduritate Vickers HV 0, 3/15 de 12...16 kgf/mm² și modulul lui Young de 50...60 GPa.

Revendicări: 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de inventie a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de inventie este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



PROCEDEU DE OBȚINERE JONCȚIUNI PLANARE DE TIP MATERIAL CARBONIC-OȚEL

Invenția se referă la un procedeu de obținere joncțiuni planare de tip material carbonic-oțel, care se îmbină prin lipire la cald cu un material metalic adeziv pe bază de aliaj de Sn, cu aplicații într-o gamă largă de produse sau componente din electrotehnică, electronică, ingineria mecanică, industria auto și aeronauteică, care funcționează la temperaturi de lucru mai mici decât 220°C.

Se cunoaște faptul că la îmbinarea materialelor disimilare trebuie păstrată integritatea structurală și funcționalitatea materialelor inițiale, pe tot parcursul utilizării acestora. La îmbinarea materialelor similare, rezistența îmbinării este dependentă de rezistența la interfață dintre cele două materiale, precum și de prezența defectelor.

Diferitele procedee cunoscute pentru obținerea de joncțiuni planare de materiale disimilare se bazează pe următoarele tehnici [1-8]:

- îmbinare mecanică prin elemente de fixare, cum ar fi prin șuruburi, cuie și bolțuri;
- îmbinare prin lipire cu material adeziv nemetalic (materiale epoxidice sau acrilice) sau metalic (aliaj de lipit);
- îmbinare prin sudare, cum ar fi sudarea prin difuzie, sudarea prin frecare cu element activ rotitor, etc.

Îmbinarea mecanică prin elemente de fixare deși este fezabilă din punct de vedere al costurilor, masei îmbinării și rezistenței mecanice, necesită ca materialele de îmbinat să aibă o anumită grosime și să fie prevăzute cu găuri sau să fie găurile anterior îmbinării, ceea ce duce la costuri suplimentare, scăderea rezistenței mecanice, apariția unor tensiuni în structura materialelor sau fisurarea materialelor carbonice care sunt fragile.

La îmbinarea materialelor disimilare prin lipire cu material adeziv nemetalic se pot utiliza materiale adezive pe bază de rășini epoxidice sau materiale acrilice cu coeficient de dilatare termică liniară de $(50-100)\times 10^{-6}$ K⁻¹ [5]. Materialele adezive bicomponente pe baza de rășină epoxidică rezistă în medii umede și corozive la temperaturi sub 100°C, polimerizarea are loc la temperatura camerei și timpul de uscare poate fi de la câteva minute până la 8-24 de ore, în funcție de grosimea stratului și tipul întăritorului. Adezivii care conțin rășini epoxidice și solvenți sunt toxici, pot avea un efect iritant asupra pielii și organelor respiratorii prin inhalarea vaporilor și pot cauza reacții alergice. Adezivii pentru lipiri structurale pe bază de materiale acrilice au durata de fixare de câteva minute și rezistă la o temperatură de până la 120°C.

Îmbinarea prin lipire este utilizată în special la îmbinarea la cald a unor piese metalice din oțeluri carbon, oțeluri aliate, fonte cenușii, Al, Ni, etc cu ajutorul unui aliaj de lipit. Spre deosebire de unele procedee de îmbinare prin sudare, lipirea nu implică topirea pieselor metalice, ci doar încălzirea superficială a metalului de bază, care își menține structura, compoziția chimică și caracteristicile mecanice.

Spre deosebire de materialele metalice, materialele carbonice nu se pretează la sudare, iar brazarea este dificilă, deoarece majoritatea materialelor metalice adezive, care sunt frecvent utilizate, umecteză foarte puțin sau deloc materialele carbonice. De aceea, chiar și cu un material metalic de lipire adecvat, lipirea prin brazare necesită tratamente speciale de suprafață, ceea ce conduce la creșterea duratei de timp și la costuri suplimentare pentru realizarea joncțiunii.

Materialele carbonice grafitizate (grafit sintetic) sunt folosite pentru fabricarea de creuzete datorită următoarelor proprietăți: grafittul nu este umectat de topituri metalice, rezistă la temperaturi ridicate (temperatura de lucru < 2000°C, temperatura de topire 3650°C), are densitatea aparentă de 1,3-1,95 g/cm³, modulul lui Young de 8-15 GPa, căldura specifică mare 50-200 W/(m·K), rezistivitatea electrică mică (5-30) $\times 10^{-6}$ Wm, coeficient mic de dilatare termică liniară de (2-8) $\times 10^{-6}$ K⁻¹, rezistă la soc termic și frecare, iar rezistența mecanică a grafittului sintetic crește cu creșterea temperaturii spre deosebire de celelalte materiale la care scade [9-11].

Îmbinarea prin lipire este mai simplă și duce la obținerea unor joncțiuni planare mai ușoare datorită lipsei elementelor de fixare utilizate la îmbinarea mecanică, prezintă dezavantajul că temperatura la care rezistă îmbinarea este limitată de tipul adezivului utilizat. În plus, adezivul nemetalic pe bază de materiale epoxidice sau acrilice poate afecta ireversibil unele proprietăți ale materialelor disimilare care se îmbină.

Procedeele cunoscute de îmbinare a materialelor disimilare de tip carbon-oțel au dezavantajul că sunt aplicabile la un număr extrem de limitat de aplicații.

Pentru aplicațiile ce lucrează în condiții de lucru severe, la temperaturi mai mari de 700°C, se folosesc joncțiuni realizate în vid prin îmbinarea la cald a materialelor disimilare componente cu un aliaj de lipit pe bază de Cu-Mg și/sau Ti/Cu, după placarea ionică a materialului carbonic cu un strat de Ti de grosime 20-30 μm [7]. Când materialul carbonic este de tip grafit pirolitic, se folosește un aliaj de lipit din Cu-Cr sau Au-Cr cu un conținut gravimetric de 10-75 % Cr sau din Ag-Cr cu 10-75 % Cr, fără funcționalizarea prealabilă a suprafeței componentelor din grafit pirolitic [8].

Problema care o rezolvă invenția constă în găsirea unui procedeu de obținere a unor joncțiuni planare din materiale disimilare de tip material carbonic-oțel, prin metoda de îmbinare prin lipire la cald cu un material metalic adeziv din aliaj Sn-Cu-Ti cu un conținut exprimat în procente gravimetrice de 0,8-3 % Cu, 0-0,2 % Ti, restul % gravimetrice Sn.

Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele menționate la procedeele prezentate anterior, prin aceea că, în scopul obținerii joncțiunilor planare de tip material carbonic-oțel prin îmbinare prin lipire la cald în scopul realizării unor joncțiuni planare de tip sandwich material carbonic-aliaj de lipit-oțel, pornește de la:

- material carbonic-electrografit sub formă de semifabricate paralelipipedice de dimensiuni Lxlxh de (30-50)x(30-50)x(3-6) mm, cu densitatea aparentă de 1,55-1,75 g/cm³, microduritatea Vickers HV 0,3/15 de 23-45 kgf/mm², modulul lui Young de 8-15 GPa, rezistența la încovoiere de 14-27 MPa, coeficientul de frecare de 0,15-0,3 și viteza de uzură de (2,5-7)x10⁻⁶ mm³/N·m, degresate prin spălare cu apă distilată și imersare în alcool etilic timp de 3-5 secunde, uscate în etuvă la 80-100°C, timp de 1-2 ore acoperite cu un strat uniform, omogen și aderent de cupru cu grosimea de 50-100 μm, care se depune electrochimic într-o celulă de electroliză, la care anodul (+) este un electrod de cupru electrolitic (puritate 99,999 %), catodul (-) este materialul carbonic care se placheaza și electrolitul este format dintr-o soluție de CuSO₄ 5H₂O (\geq 99%) cu concentrația 25-200 g/l și H₂SO₄ cu concentrația 98%, între 50 și 180 ml/l, pH-ul 1-3,5, la densitatea de curent de 0,1-2 A/dm², temperatura de 18-25°C și timpul de depunere de 60-90 minute, cu agitare magnetică moderată, care apoi se spală cu apă distilată, se usucă într-o etuvă la 80-100°C, timp de 1-2 ore și se imersează într-o soluție de H₃PO₄ 85 % volumetrice timp de 5-10 secunde,
- oțel hipoeutectoid sub formă de table cu un conținut exprimat în procente gravimetrice de maxim 0,1 % C, maxim 0,5 % Si, 0,8-1,6 % Mn, 0,025-0,1 % P, maxim 0,025 % S, maxim 0,1 % Al, maxim 0,09 % Nb, 0,12-0,15 % Ti, restul % Fe, de dimensiuni Lxlxh de (30-50)x(30-50)x(0,5-1,4) mm, cu densitatea de 7,82-7,84 g/cm³, microduritatea Vickers HV 0,3/15 de 90-207 kgf/mm, modulul lui Young de 40-88 GPa, rezistența la încovoiere de 420-590 MPa, coeficientul de frecare de 0,34-0,38 și viteza de uzură de (30,9-42,3)x10⁻⁵ mm³/N·m, care se degresează cu acetonă, se ultrasonează timp de 20-40 minute, se usucă într-o etuvă la temperatura de 80-100°C, timp de 1-2 ore și se decapează la temperatura ambiantă într-o soluție de HCl 37 % volumetrice timp de 5-10 secunde, se spală cu apă distilată, se imersează într-o soluție alcalină de 1 % gravimetrică Na₃PO₄, se spală cu apă distilată și se imersează într-o soluție de H₃PO₄ 85 % volumetrice timp de 5-10 secunde,
- aliaj de Sn-Cu-Ti cu un conținut exprimat în procente gravimetrice de 0,8-3 % Cu, 0-0,2 % Ti, restul % Sn, cu densitatea de 7,23-7,31 g/cm³, microduritatea Vickers HV 0,3/15 de 12-16 kgf/mm, modulul lui Young de 50-60 GPa și rezistența de rupere la tracțiune de 30-50 MPa, care se depune pe materialele disimilare ca strat uniform, omogen și aderent, de grosime de 40-100 μm, prin imersarea eșantioanelor de material carbonic și oțel în aliajul

topit la temperatura de 220-240°C, timp de 5-15 secunde, fixarea în poziția de îmbinare a materialelor carbonice și de oțel stanate termic, îmbinarea la cald timp de 1-2 minute la temperatura de 220-240°C, presarea joncțiunilor planare cu o greutate de 20-40 N, menținerea acestora sub sarcină la presiunea de 0,0125-0,025 MPa și răcirea lentă până la temperatura ambientă timp de 2-3 ore, la final rezultând joncțiuni planare cu rezistență la încovoiere de 90-110 MPa, determinată prin metoda în trei puncte cu materialul carbonic în compresie, cu aliajul metalic din zona de îmbinare de microduritate Vickers HV 0,3/15 de 12-16 kgf/mm² și modulul lui Young de 50-60 GPa.

Procedeul conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- permite realizarea unor joncțiuni planare din materiale disimilare (material carbonic și oțel), cu caracteristici mecanice superioare, care în majoritatea cazurilor nu necesită prelucrări ulterioare;
- este eficient prin folosirea unor materii prime ieftine, realizarea unor consumuri energetice reduse și productivitate mare;
- asigură reproductibilitatea caracteristicilor fizico-mecanice ale joncțiunilor planare cu menținerea structurii, compoziției chimice și caracteristicilor materialelor disimilare;
- permite realizarea joncțiunilor fără tensionarea și fisurarea materialelor suport;
- permite o gamă variată de utilizare, prin înlocuirea materialului carbonic-grafit sintetic cu componetele carbonice.

Se da în continuare un exemplu de realizare a invenției.

Conform invenției, pentru obținerea joncțiunilor planare de tip material carbonic-oțel prin metoda de îmbinare prin lipire la cald cu un material metalic adeziv pe bază de aliaj de Sn, se pornește de la material carbonic-electrografit sub formă de semifabricate paralelipipedice de dimensiuni Lxlxh de 38x36x5 mm, cu densitatea aparentă de 1,61 g/cm³, duritatea Vickers HV 0,3/15 de 34 kgf/mm², modulul lui Young de 10,5 GPa, rezistență la încovoiere de 19 MPa, coeficientul de frecare de 0,26 și viteza de uzură de $5,4 \times 10^{-6}$ mm³/N·m, table din oțel hipoeutectoid de dimensiuni Lxlxh de 38x36x0,8 mm, cu un conținut maxim exprimat în procente gravimetrice de 0,1 % C, 0,5 % Si, 0,8 % Mn, 0,1 % P, 0,025 % S, 0,1 % Al, 0,09 % Nb, 0,12 % Ti, restul % Fe, densitatea de 7,84 g/cm³, duritatea Vickers HV 0,3/15 de 98 kgf/mm², modulul lui Young de 40 GPa, rezistență la încovoiere de 420 MPa, coeficientul de frecare de 0,34 și viteza de uzură de $4,3 \times 10^{-6}$ mm³/N·m și un aliaj de lipit din Sn-Cu-Ti cu un conținut exprimat în procente gravimetrice de 99 % Sn, 0,8 % Cu și 0,2 % Ti cu densitatea de 7,31 g/cm³, duritatea Vickers HV 0,3/15 de 14,8 kgf/mm, modulul lui Young de 56 GPa și rezistență de rupere la tracțiune de 38 MPa.

Eșantioanele de material carbonic se degresează prin spălare cu apă distilată și imersare în alcool etilic timp de 3-5 secunde, apoi se usucă într-o etuvă la 90°C, timp de 2 ore. Depunerile de cupru se realizează într-o celulă de electroliză, la care anodul (+) este un electrod de cupru electrolitic de puritate 99,99%, catodul (-) este materialul carbonic care urmează a fi placat și electrolitul este format dintr-o soluție de CuSO₄ 5H₂O (\geq 99%) cu concentrația de 200 g/l și H₂SO₄ cu concentrația 98 %, 100 ml/l, pH-ul 1-3,5, la densitatea de curent 1,4 A/dm², temperatura de 23°C și timpul de depunere 60 minute, cu agitare magnetică moderată. Eșantioanele de material carbonic placate electrochimic cu un strat uniform, omogen și aderent de cupru de grosime 55 ± 3 µm se spală cu apă distilată și se usucă într-o etuvă la 90°C, timp de 2 ore. Dupa aceea, eșantioanele de material carbonic se imersează într-o soluție de H₃PO₄ 85 % volumetrică timp de 5 secunde.

Suprafața tablelor din oțel se degresează cu acetonă, se ultrasonează timp de 30 minute, se usucă într-o etuvă la temperatura de 90°C, timp de 2 ore și se decapează la temperatura ambientă într-o soluție de HCl 37 % volumetrică timp de 5-10 secunde, se spală cu apă distilată, se imersează într-o soluție alcalină de 1 % gravimetrică Na₃PO₄, se spală cu apă distilată și se imersează într-o soluție de H₃PO₄ 85 % volumetrică timp de 5 secunde.

Depunerea aliajului de Sn-Cu-Ti se realizează prin imersarea eșantioanelor din oțel și din material carbonic în aliajul topit la temperatura de 230°C, timp de 5 secunde. Suprafețele care se îmbina prezintă straturi uniforme, omogene și aderente de aliaj de Sn-Cu-Ti de grosime $70\pm3 \mu\text{m}$.

Joncțiunile planare de tip sandwich material carbonic-aliaj de lipit-oțel se realizează prin fixarea în poziția de îmbinare a materialelor carbonice și de oțel stanate termic, îmbinarea la cald timp de 1-2 minute la temperatura de 230°C, presarea joncțiunilor planare cu o greutate de 30 N, menținerea acestora sub sarcină la presiunea de 0,022 MPa și răcirea lentă până la temperatura ambientă timp de 2 ore.

Joncțiunile planare obținute au rezistență la încovoiere de $98\pm2 \text{ MPa}$, determinată prin metoda în trei puncte, cu materialul carbonic în compresie, cu aliajul metalic din zona de îmbinare de microduritate Vickers HV 0,3/15 de $14,8\pm0,3 \text{ kgf/mm}^2$ și modulul lui Young de $56\pm2 \text{ GPa}$.

Revendicare

Procedeu de obținere joncțiuni planare de tip material carbonic-oțel care se realizează prin metoda de îmbinare prin lipire la cald cu un material adeziv metalic pe bază de aliaj de Sn, care funcționează la temperaturi de lucru mai mici decât 220°C, **caracterizat prin aceea că**, în scopul realizării unor joncțiuni planare de tip sandwich material carbonic-aliaj de lipit-oțel, pornește de la:

- material carbonic-electrografit sub formă de semifabricate paralelipipedice de dimensiuni Lxlxh de $(30-50) \times (30-50) \times (3-6)$ mm, cu densitatea aparentă de 1,55-1,75 g/cm³, microduritatea Vickers HV 0,3/15 de 23-45 kgf/mm², modulul lui Young de 8-15 GPa, rezistența la încovoiere de 14-27 MPa, coeficientul de frecare de 0,15-0,3 și viteza de uzură de $(2,5-7) \times 10^{-6}$ mm³/N·m, degresate prin spălare cu apă distilată și imersare în alcool etilic timp de 3-5 secunde, uscate în etuvă la 80-100°C, timp de 1-2 ore acoperite cu un strat uniform, omogen și aderent de cupru cu grosimea de 50-100 μm, care se depune electrochimic într-o celulă de electroliză, la care anodul (+) este un electrod de cupru electrolitic (puritate 99,999 %), catodul (-) este materialul carbonic care se plachează și electrolitul este format dintr-o soluție de CuSO₄ 5H₂O ($\geq 99\%$) cu concentrația 25-200 g/l și H₂SO₄ cu concentrația 98%, între 50 și 180 ml/l, pH-ul 1-3,5, la densitatea de curent de 0,1-2 A/dm², temperatură de 18-25°C și timpul de depunere de 60-90 minute, cu agitare magnetică moderată, care apoi se spală cu apă distilată, se usucă într-o etuvă la 80-100°C, timp de 1-2 ore și se imersează într-o soluție de H₃PO₄ 85 % volumetrice timp de 5-10 secunde,
- oțel hipoeutectoid sub formă de table cu un conținut exprimat în procente gravimetrice de maxim 0,1 % C, maxim 0,5 % Si, 0,8-1,6 % Mn, 0,025-0,1 % P, maxim 0,025 % S, maxim 0,1 % Al, maxim 0,09 % Nb, 0,12-0,15 % Ti, restul % Fe, de dimensiuni Lxlxh de $(30-50) \times (30-50) \times (0,5-1,4)$ mm, cu densitatea de 7,82-7,84 g/cm³, microduritatea Vickers HV 0,3/15 de 90-207 kgf/mm, modulul lui Young de 40-88 GPa, rezistența la încovoiere de 420-590 MPa, coeficientul de frecare de 0,34-0,38 și viteza de uzură de $(30,9-42,3) \times 10^{-5}$ mm³/N·m, care se degresează cu acetonă, se ultrasonează timp de 20-40 minute, se usucă într-o etuvă la temperatura de 80-100°C, timp de 1-2 ore și se decapează la temperatura ambientă într-o soluție de HCl 37 % volumetrice timp de 5-10 secunde, se spală cu apă distilată, se imersează într-o soluție alcalină de 1 % gravimetrică Na₃PO₄, se spală cu apă distilată și se imersează într-o soluție de H₃PO₄ 85 % volumetrice timp de 5-10 secunde,
- aliaj de Sn-Cu-Ti cu un conținut exprimat în procente gravimetrice de 0,8-3 % Cu, 0-0,2 % Ti, restul % Sn, cu densitatea de 7,23-7,31 g/cm³, microduritatea Vickers HV 0,3/15 de 12-16 kgf/mm, modulul lui Young de 50-60 GPa și rezistența de rupere la tracțiune de 30-50 MPa, care se depune pe materialele disimilare ca strat uniform, omogen și aderent, de grosime de 40-100 μm, prin imersarea eșantioanelor de material carbonic și oțel în aliajul topit la temperatura de 220-240°C, timp de 5-15 secunde, fixarea în poziția de îmbinare a materialelor carbonice și de oțel stanate termic, îmbinarea la cald timp de 1-2 minute la temperatura de 220-240°C, presarea joncțiunilor planare cu o greutate de 20-40 N, menținerea acestora sub sarcină la presiunea de 0,0125-0,025 MPa și răcirea lentă până la temperatura ambientă timp de 2-3 ore, la final rezultând joncțiuni planare cu rezistență la încovoiere de 90-110 MPa, determinată prin metoda în trei puncte cu materialul carbonic în compresie, cu aliajul metalic din zona de îmbinare de microduritate Vickers HV 0,3/15 de 12-16 kgf/mm² și modulul lui Young de 50-60 GPa.