



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012138350/02, 10.02.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
10.02.2010

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 10.02.2010

(43) Дата публикации заявки: 20.03.2014 Бюл. № 8

(45) Опубликовано: 20.10.2014 Бюл. № 29

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: EP 0091231 A, 12.10.1983. US 4556165 A, 03.12.1985. RU 2354514 C2, 10.05.2009. RU 2288079 C1, 27.11.2006. JP 59-137792 A, 07.08.1984

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 10.09.2012

(86) Заявка РСТ:  
EP 2010/051626 (10.02.2010)(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2011/098120 (18.08.2011)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр. 3, ООО  
"Юридическая фирма Городиский и  
Партнеры", пат.пов. С.Р.Абубакирову, рег.№ 931

(72) Автор(ы):

БЕККЕР, Андреас (DE),  
БОРН, Томас (DE),  
ОТТМАНН, Альфред (DE),  
СВИДЕРСКИ, Ханс-Вальтер (DE),  
ГАРСИЯ-ХУАН, Пласидо (DE)

(73) Патентообладатель(и):

СОЛВЕЙ ФЛУОР ГМБХ (DE)

## (54) ФЛЮС, ОБРАЗУЮЩИЙ НЕРАСТВОРИМЫЙ ПАЯЛЬНЫЙ ОСТАТОК

(57) Реферат:

Группа изобретений может быть использована при осуществлении твердой пайки алюминиевых деталей, например теплообменников. Используемый при пайке алюминия флюс содержит основной флюс, используемый для твердой пайки, который включает  $K_2AlF_5$  или прекурсор, образующий  $K_2AlF_5$ , во время пайки, и Li-соль в количестве, соответствующем значению от 80% до 120% количества, которое стехиометрически необходимо для превращения

всего  $K_2AlF_5$  в  $K_2LiAlF_6$  во время пайки. Весьма пригодны фториды лития и в особенности фторалюминаты лития. Флюс и Li-соль могут быть диспергированы в воде или в водной композиции по отдельности. Добавление Li-соединений в конкретных количествах к основному флюсу позволяет повысить устойчивость к коррозии, обусловленной контактом с неподвижной водой или водными композициями, такими как охлаждающая вода. 6 н. и 12 з.п.ф-лы, 11 пр.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*B23K 35/363* (2006.01)  
*B23K 103/10* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2012138350/02, 10.02.2010**(24) Effective date for property rights:  
**10.02.2010**

Priority:

(22) Date of filing: **10.02.2010**(43) Application published: **20.03.2014** Bull. № 8(45) Date of publication: **20.10.2014** Bull. № 29(85) Commencement of national phase: **10.09.2012**(86) PCT application:  
**EP 2010/051626 (10.02.2010)**(87) PCT publication:  
**WO 2011/098120 (18.08.2011)**

Mail address:

129090, Moskva, ul. B.Spaskaja, 25, str. 3, OOO  
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",  
pat.pov. S.R.Abubakirovu, reg.N 931

(72) Inventor(s):

**BEKKER,Andreas (DE),**  
**BORN,Tomas (DE),**  
**OTTMANN,Alfred (DE),**  
**SVIDERSKI,Khans-Val'ter (DE),**  
**GARSIJa-KhUAN,Plasido (DE)**

(73) Proprietor(s):

**SOLVEJ FLUOR GMBKh (DE)**(54) **FLUX FORMING INSOLUBLE SOLDERING RESIDUE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: group of inventions can be applied in realisation of solid soldering of aluminium details, for example heat-exchangers. Flux, applied in aluminium soldering, contains basic flux, applied for solid soldering, which includes  $K_2AlF_5$  or,  $K_2AlF_5$ -forming precursor, during soldering, and Li-salt in a quantity, which corresponds to a value from 80% to 120% of the quantity, which is stoichiometrically necessary for conversion of all

$K_2AlF_5$  in  $K_2LiAlF_6$  during soldering. Very suitable are lithium fluorides and especially lithium fluoroaluminates. Flux and Li-salt can be dispersed in water or in a water composition separately.

EFFECT: addition of Li-compounds to basic flux in specified quantities makes it possible to increase stability against corrosion, conditioned by contact with immovable water or water compositions, such as refrigerating water.

18 cl, 11 ex

Изобретение относится к флюсу для твердой пайки алюминия, который формирует паяльный остаток с очень низкой растворимостью в воде, способу твердой пайки и спаянным алюминиевым деталям, полученным, когда используют флюс.

В технологии хорошо известно, что твердая пайка алюминиевых деталей может быть  
5 выполнена с использованием флюсов, основанных на фторалюминатах щелочных металлов. Флюсы этого типа, в общем, рассматриваются как некоррозивные. Например, смотри патент US 3971501, в котором наносят флюс на основе  $KAlF_4$  и  $K_3AlF_6$ , или патент US 4689092, в котором наносят флюс на основе фторалюмината калия и фторалюмината цезия. Патент US 6949300 представляет кинетическое напыление на  
10 металлические подложки паяльной композиции, которая включает средство для защиты от коррозии, твердый припой и/или некоррозивный флюс.

EP-A-0091231 раскрывает флюс, включающий LiF в количестве от 2% по весу до 7% по весу. Флюс имеет пониженную температуру плавления и, как утверждается, пригоден для твердой пайки алюминиевых сплавов, содержащих магний. В двух примерах детали  
15 были спаяны с использованием флюса, содержащего  $K_3AlF_6$ ,  $KAlF_4$  и  $Li_3AlF_6$ . Спаянные детали были подвергнуты испытанию рассолом и не показали коррозии после обработки в течение 1000 часов.

В GB-A 2224751 описан способ обработки алюминиевой заготовки. Предусмотрена обработка заготовки оксидом углерода, например, во время твердой пайки. При этом  
20 заготовка зачерняется. Формирование черного покрытия улучшается, когда в флюсе присутствует LiF.

JP07-009123 представляет флюс с температурой плавления  $560^\circ\text{C}$  или менее, который пригоден для твердой пайки алюминиевых сплавов, содержащих магний. В двух  
25 примерах были нанесены флюсы с 3 и 10% LiF соответственно.

US 5802752 раскрывает способ твердой пайки открытым пламенем (пайка с применением нагрева пламенем). Применяли флюс, который содержит флюс на основе фторалюмината калия и от 1 до 30% по весу, наиболее предпочтительно от 6 до 11% по весу, фторида цезия, фторида лития или обоих. Флюс хорошо пригоден для твердой  
30 пайки алюминиевых сплавов, содержащих магний.

EP-A-0347106 представляет способ обработки алюминиевых заготовок нагреванием их в окислительной атмосфере для повышения устойчивости их к коррозии. В некоторых из примеров, среди других неорганических добавок, добавлены LiCl,  $Li_3AlF_6$  или LiF в количестве 4,8% по весу. Эффект усиливается, когда в флюс вносят такие добавки, как  
35 соли щелочных и щелочноземельных металлов.

EP-A-0541259 раскрывает флюс, включающий KF- $AlF_3$ , а также LiF в количестве от 0,75 до 16,5% по весу. Флюс получают сплавлением подходящих количеств KF, LiF и  $AlF_3$  в тигле. Спаянные части, будучи погруженными в воду, проявляют относительно низкую проницаемость для воды.

Будучи в течение длительного времени в контакте с водой или водными жидкостями, алюминиевые детали, спаянные с использованием флюсов на основе фторалюмината калия, проявляют признаки коррозии. Это показано авторами Bo Yang и др. в Journal of ASTM International, том 3, выпуск 10 (2006). Коррозия может быть выявлена по  
40 внешнему виду замутненной воды или жидкости, и, как представляется, например, обусловлена образованием гидроксида алюминия.

Как представляется, эту коррозию вызывают фторидные ионы, которые вымываются из паяльных остатков, если спаянные детали находятся в контакте с водой в течение продолжительных периодов времени, например в течение по меньшей мере одного дня

или дольше.

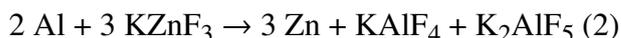
Известно, что алюминий всегда покрыт оксидом алюминия, который препятствует созданию хорошего паяного соединения; назначение добавки флюса состоит в очистке поверхности спаиваемых алюминиевых деталей и в особенности для удаления оксидного

5 слоя. Часто используют флюсы на основе фторалюмината калия. Зачастую эти флюсы состоят из  $\text{KAlF}_4$  или смеси  $\text{KAlF}_4$  и  $\text{K}_2\text{AlF}_5$ . Содержание  $\text{K}_3\text{AlF}_6$  в флюсе должно быть низким. Во время процесса твердой пайки часто образуется  $\text{K}_3\text{AlF}_6$ , и эти флюсы можно рассматривать как прекурсор  $\text{K}_3\text{AlF}_6$ . Как предполагается, происходит

10 диспропорционирование  $\text{K}_2\text{AlF}_5$  на  $\text{KAlF}_4$  и  $\text{K}_3\text{AlF}_6$  согласно следующему уравнению:



Другие флюсы, например фторцинкат калия, образуют фторалюминаты калия *in situ*:



15 Образовавшийся  $\text{K}_2\text{AlF}_5$  будет диспропорционировать согласно уравнению (1) с образованием  $\text{KAlF}_4$  и  $\text{K}_3\text{AlF}_6$ . Таким образом, такие флюсы представляют собой прекурсоры  $\text{K}_2\text{AlF}_5$  и  $\text{K}_3\text{AlF}_6$ , и общее уравнение имеет вид



20  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  образует  $\text{K}_2\text{AlF}_5$  и затем, смотри уравнение (3b), также  $\text{K}_3\text{AlF}_6$ :



25 Образовавшийся  $\text{K}_2\text{AlF}_5$  будет подвергаться диспропорционированию, как описано выше, с образованием  $\text{KAlF}_4$  и  $\text{K}_3\text{AlF}_6$ . Фторстаннаты калия также являются прекурсорами  $\text{K}_2\text{AlF}_5$  и  $\text{K}_3\text{AlF}_6$ .

Было найдено, что при продолжительном контакте с водой  $\text{K}_3\text{AlF}_6$  высвобождает  $\text{KF}$ , который вызывает коррозию на поверхности спаянных алюминиевых деталей.

30 Задача настоящего изобретения состоит в создании улучшенного флюса, который придает спаянным алюминиевым деталям повышенные антикоррозионные свойства, в особенности после контакта с водой. Дополнительная задача заключается в создании способа твердой пайки, в котором используется новый флюс. Еще одна дополнительная задача состоит в создании спаянных алюминиевых деталей с улучшенной защитой

35 против коррозии, в особенности при контактировании с водой.

Было найдено, что, когда к флюсам для твердой пайки алюминия добавляют соли лития в конкретных количествах, в паяльном остатке вместо  $\text{K}_3\text{AlF}_6$  образуется  $\text{K}_2\text{LiAlF}_6$ .  $\text{K}_2\text{LiAlF}_6$  является гораздо менее растворимым чем  $\text{K}_3\text{AlF}_6$ , когда контактирует с

40 неподвижной водой. Такой контакт с неподвижной водой происходит, например, когда спаянные детали хранятся на открытом воздухе.

В контексте настоящего изобретения термин «включающий» предполагается включающим значение «состоящий из».

45 Согласно одному аспекту изобретение относится к модифицированному флюсу для твердой пайки алюминия, который создает паяльные остатки с низкой растворимостью в воде. Модифицированный флюс согласно изобретению пригоден для твердой пайки алюминия и содержит основной флюс, который включает  $\text{K}_2\text{AlF}_5$  или его прекурсор, и соль лития (Li-соль) в количестве, которое соответствует величине от 80% до 120%

количества, которое стехиометрически необходимо для преобразования всего  $K_2AlF_5$  в  $K_2LiAlF_6$  во время твердой пайки.

Термин «основной» не имеет отношения к значению «рН свыше 7», но имеет отношение к значению «главный». Предпочтительно, чтобы молярное соотношение  $Li$ -соли и  $K_2AlF_5$ , присутствующего во флюсе или образовавшегося из прекурсора, составляло от 0,8:1 до 1,2:1 для  $Li$ -солей типа  $LiA$ , от 0,4:1 до 0,6:1 для  $Li$ -солей типа  $Li_2B$ , и от 0,25:1 до 0,4:1 для  $Li$ -солей типа  $Li_3C$ . Предпочтительные диапазоны составляют от 0,9:1 до 1,1:1 для  $Li$ -солей типа  $LiA$ , от 0,5:1 до 0,55:1 для  $Li$ -солей типа  $Li_2B$ , и от 0,3:1 до 0,36:1 для  $Li$ -солей типа  $Li_3C$ . Термин « $Li$ -соль типа  $LiA$ » обозначает  $Li$ -соли с одновалентным анионом  $A^-$ , например,  $LiF$ ,  $LiCl$  или ацетат лития. Термин « $Li$ -соль типа  $Li_2B$ » обозначает  $Li$ -соли с двухвалентным анионом  $B^{2-}$ , например,  $Li_2SO_4$ ,  $Li_2CO_3$  или оксалат лития. Термин « $Li$ -соль типа  $Li_3C$ » обозначает  $Li$ -соли с трехвалентным анионом  $C^{3-}$ . Однако для соединения  $Li_3AlF_6$  соотношение является иным. Это обусловлено тем, что  $Li_3AlF_6$  также образует  $K_2LiAlF_6$ , согласно следующему уравнению (4):



Соответственно этому молярное соотношение между  $Li_3AlF_6$  и  $K_2AlF_5$ , присутствующим в флюсе или образующимся во время твердой пайки, составляет от 0,2:1 до 0,3:1, и предпочтительно оно составляет от 0,22:1 до 0,28:1.

В особенности предпочтительные молярные соотношения между  $Li$ -солью и  $K_2AlF_5$ , присутствующим или образующимся, составляют от 1:1 до 1,1:1 для  $Li$ -солей типа  $LiA$ , в особенности для  $LiF$ , от 0,5:1 до 0,55:1 для  $Li$ -солей типа  $Li_2B$ , от 0,33:1 до 0,36:1 для  $Li$ -солей типа  $Li_3C$ , иных, нежели  $Li_3AlF_6$ , и от 0,25:1 до 0,275:1 для  $Li_3AlF_6$ .

Предпочтительно, содержание  $K_3AlF_6$  в основном флюсе предпочтительно является равным или меньшим чем 2% по весу, более предпочтительно равным или меньшим чем 1% по весу, включая 0% по весу. Это содержание рассчитывают для флюса на основе сухого веса. Таким образом, содержание  $K_3AlF_6$  в модифицированном флюсе составляет значение сравнительной величины; фактически, оно является слегка более низким, поскольку в модифицированный флюс включена  $Li$ -соль. Часто содержание  $K_3AlF_6$  в модифицированном флюсе предпочтительно является равным или меньшим чем 1,99% по весу, и даже равным или меньшим чем 1,82% по весу, в зависимости от количества добавленной  $Li$ -соли.

Согласно одному варианту исполнения модифицированный флюс содержит смесь соли или солей калия (фторалюминат или фторалюминаты, фторцинкаты или фторсиликаты) и соли или солей лития. Такой флюс может быть получен сухим способом смешением соответствующих солей. В еще одном варианте исполнения литиевое содержимое однородно распределено в соли калия. Такой флюс может быть получен мокрым способом с использованием соосаждения. Это будет разъяснено позднее.

Согласно одному варианту исполнения основной флюс включает  $K_2AlF_5$ . Этот вариант исполнения является предпочтительным. Согласно еще одному варианту исполнения основной флюс включает прекурсор для  $K_2AlF_5$ .

Далее подробно описаны основные флюсы, включающие  $K_2AlF_5$ .

Предпочтительные основные флюсы согласно этому варианту исполнения выбирают

из группы, состоящей из:

- основных флюсов, включающих  $K_2AlF_5$  или состоящих из него;
- Основных флюсов, включающих  $KAlF_4$  и  $K_2AlF_5$  или состоящих из них;
- основных флюсов, включающих  $K_2AlF_5$ , фторалюминат цезия и, необязательно,  $KAlF_4$  или состоящих из них.

Фторалюминаты калия могут присутствовать частично или полностью в форме своих гидратов; например,  $K_2AlF_5$  частично или полностью может присутствовать в форме  $K_2AlF_5 \cdot H_2O$ .

Известно, что  $K_2AlF_5$  существует в форме, которая может быть повторно гидратирована, и он существует в форме, которая дегидратирована необратимо. В флюсах могут присутствовать каждая из этих форм или их смеси в любом желательном соотношении. Подробности относительно их получения и применения приведены в патентном документе US-A 5980650. Например, осажденный  $K_2AlF_5$  в качестве сырьевого продукта высушивают в сушилке при температуре  $570^\circ C$  при времени пребывания 0,5 секунды. Полученный продукт содержит необратимо дегидратированный  $K_2AlF_5$ .

Термин «состоящий из» означает, что основной флюс не содержит существенных количеств других составных частей, например других флюсов; флюс предпочтительно не содержит более 2% по весу других составных частей, например других флюсов. Содержание  $K_3AlF_6$  во всех флюсах согласно этому варианту исполнения предпочтительно является равным или меньшим чем 2% по весу, более предпочтительно равным или меньшим чем 1% по весу, в том числе 0% по весу. Это содержание рассчитывают для модифицированного флюса на основе сухого веса.

Основные флюсы, включающие  $K_2AlF_5$  или состоящие из него, могут содержать  $K_2AlF_5$  и/или его гидрат,  $K_2AlF_5 \cdot H_2O$ . Общее содержание  $K_2AlF_5$  предпочтительно является равным или более высоким чем 95% по весу. Предпочтительное содержание  $K_3AlF_6$ , если он присутствует, является таким, как приведено выше, предпочтительно равным или меньшим чем 2% по весу.

Теперь будут подробно описаны основные флюсы, включающие  $KAlF_4$  и  $K_2AlF_5$  или состоящие из них.

В этих основных флюсах  $KAlF_4$  и  $K_2AlF_5$ , и их гидраты, если они присутствуют, представляют собой главные компоненты. Часто фторалюминат калия по существу состоит из смеси  $KAlF_4$  и  $K_2AlF_5$  или их гидратов; «по существу» предпочтительно означает, что их сумма составляет величину, равную или большую чем 95% по весу, более предпочтительно равную или большую чем 98% по весу основного флюса; а именно, доля  $K_3AlF_6$  составляет величину не более 2% по весу, предпочтительно равную или меньшую 2% по весу, и наиболее предпочтительно равную или меньшую 1% по весу, в том числе 0% по весу. Весовое соотношение между  $KAlF_4$  (включая любой гидрат, если присутствует) и  $K_2AlF_5$  (включая любой гидрат, если присутствует) является очень гибким. Оно может составлять от 1:99 до 99:1. Часто оно варьирует в диапазоне от 1:10 до 10:1. Весьма пригоден основной флюс, включающий от 10 до 40% по весу  $K_2AlF_5$ ,  $K_2AlF_5 \cdot H_2O$  или любой смеси их, с остальным количеством до 100% по весу, приходящимся по существу на  $KAlF_4$ .

Далее описаны основные флюсы, включающие  $K_2AlF_5$ , фторалюминат цезия и,

необязательно,  $\text{KAlF}_4$  или состоящие из них. Основные флюсы, содержащие фторалюминат калия и катионы цезия, например, в форме фторалюмината цезия, как описано в патенте США 4670067 и патенте США 4689062, также являются очень подходящими. Эти содержащие цезий основные флюсы в особенности пригодны для твердой пайки магний-алюминиевых сплавов. Весовое соотношение  $\text{KAlF}_4$  и  $\text{K}_2\text{AlF}_5$  предпочтительно является таким, как описано выше. Содержание Cs, рассчитанное как содержание в  $\text{CsF}$ , составляет между 2 и 74 мольными процентами. Цезий предпочтительно присутствует в форме  $\text{CsAlF}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{AlF}_5$ ,  $\text{Cs}_3\text{AlF}_6$ , их гидратов и любой смеси из двух, трех или более их. Сумма  $\text{KAlF}_4$ ,  $\text{K}_2\text{AlF}_5$  и фторалюминатного соединения или соединений цезия, в том числе любых гидратов, предпочтительно является равным или большим чем 95% по весу, более предпочтительно равным или большим чем 98% по весу. Содержание  $\text{K}_3\text{AlF}_6$  предпочтительно является равным или меньшим чем 2% по весу, и наиболее предпочтительно равным или меньшим чем 1% по весу, в том числе 0% по весу.

Флюс согласно настоящему изобретению содержит один из вышеупомянутых основных флюсов и надлежащее количество соли лития. Смесь основного флюса и соли лития обозначена как «модифицированный флюс». Как упомянуто выше, содержание лития в этом модифицированном флюсе зависит от содержания  $\text{K}_2\text{AlF}_5$ , включая его гидрат, если он присутствует; на моль  $\text{K}_2\text{AlF}_5$  в модифицированном флюсе присутствуют от 0,8 до 1,2 мольных эквивалентов соли лития с анионом одноосновной кислоты. Это будет разъяснено позже в отношении  $\text{LiF}$  как соли лития. В качестве примера проведены расчеты для основного флюса, состоящего из 80% по весу  $\text{KAlF}_4$  и 20% по весу  $\text{K}_2\text{AlF}_5$ . Такой флюс имеется в продаже на рынке от фирмы Solvay Fluor GmbH, Ганновер, Германия, под торговым наименованием Nocolok<sup>®</sup>. 100 г этого флюса содержат 20 г  $\text{K}_2\text{AlF}_5$ , что соответствует 0,1 моля, поскольку  $\text{K}_2\text{AlF}_5$  имеет молекулярную массу 200 г/моль. Таким образом, модифицированный флюс согласно изобретению содержит от 0,08 до 0,12 моля  $\text{LiF}$ . Это соответствует добавлению от около 2,08 г до 3,12 г  $\text{LiF}$ . Соответственно этому модифицированный флюс включает от 2,08 г:  $(100 + 2,08 \text{ г}) = 2,04\%$  по весу до 3,12 г:  $(100 + 3,12 \text{ г}) = 3,0\%$  по весу  $\text{LiF}$ .

В нижеследующей Таблице 1 приведены минимальные и максимальные количества  $\text{LiF}$  в модифицированном флюсе с переменным содержанием  $\text{K}_2\text{AlF}_5$  (в одном примере  $\text{K}_2\text{AlF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Модифицированный флюс, включающий  $\text{KAlF}_4$ ,  $\text{K}_2\text{AlF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{LiF}$ , считается как 100% по весу.

Модифицированные флюсы, содержащие $\text{LiF}$				
Содержание $\text{K}_2\text{AlF}_5$ в основном флюсе [г/100 г основного флюса]	Минимальное добавляемое количество $\text{LiF}$ [в г на 100 г основного флюса]	Максимальное добавляемое количество $\text{LiF}$ [в г на 100 г основного флюса]	Минимальное содержание $\text{LiF}$ в модифицированном флюсе [% по весу]	Максимальное содержание $\text{LiF}$ в модифицированном флюсе [% по весу]
5	0,52	0,78	0,52	0,77
10	1,04	1,56	1,02	1,53
15	1,56	2,34	1,54	2,3
20	2,08	3,12	2,04	3,02
25	2,6	3,9	2,53	3,75
30	3,12	4,68	3,03	4,47
35	3,64	5,46	3,51	5,18
40	4,16	6,24	3,99	5,87

В предпочтительном варианте исполнения соотношение соединения типа LiA, предпочтительно LiF, и  $K_2AlF_5$  в модифицированном флюсе составляет от 0,9:1 до 1,1:1.

Таблица 2 приводит обобщение модифицированных флюсов этого предпочтительного варианта исполнения.

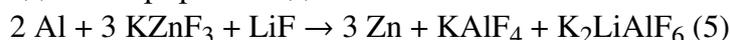
Содержание $K_2AlF_5$ в основном флюсе [г/100 г основного флюса]	Минимальное добавляемое количество LiF [в г на 100 г основного флюса]	Максимальное добавляемое количество LiF [в г на 100 г основного флюса]	Минимальное содержание LiF в модифицированном флюсе [% по весу]	Максимальное содержание LiF в модифицированном флюсе [% по весу]
5	0,59	0,72	0,59	0,71
10	1,17	1,43	1,16	1,4
15	1,76	2,15	1,73	2,1
20	2,34	2,86	2,29	2,78
25	2,93	3,58	2,85	3,46
30	3,51	4,29	3,39	4,11
35	4,1	5,01	3,94	4,77
40	4,68	5,72	4,47	5,41

Является в особенности предпочтительным, если молярное соотношение соединения типа LiA, предпочтительно LiF, и  $K_2AlF_5$  в модифицированном флюсе составляет от 1:1 до 1,1:1.

Нижеследующая Таблица 3 описывает модифицированные флюсы с  $Li_3AlF_6$ , добавленным к основному флюсу. Количество было рассчитано согласно уравнению (4).

Содержание $K_2AlF_5$ в основном флюсе [г/100 г основного флюса]	Минимальное добавляемое количество $Li_3AlF_6$ [в г на 100 г основного флюса]	Максимальное добавляемое количество $Li_3AlF_6$ [в г на 100 г основного флюса]	Минимальное содержание $Li_3AlF_6$ в модифицированном флюсе [% по весу]	Максимальное содержание $Li_3AlF_6$ в модифицированном флюсе [% по весу]
5	0,81	1,22	0,8	1,21
10	1,62	2,43	1,6	2,37
15	2,43	3,65	2,37	3,52
20	3,24	4,86	3,14	4,63
25	4,05	6,08	3,89	5,73
30	4,86	7,29	4,63	6,79
35	5,67	8,51	5,37	7,84
40	6,48	9,72	6,09	8,86

Согласно еще одному варианту исполнения основной флюс, и тем самым модифицированный флюс, включает прекурсор  $K_2AlF_5$ . Предпочтительными прекурсорами являются фторцинкаты калия и  $K_2SiF_6$ .  $KZnF_3$  представляет собой основной флюс, который является прекурсором  $K_2AlF_5$  и, соответственно, тем самым  $K_3AlF_6$ . Он образует  $K_2AlF_5$  согласно уравнению (2), как указано выше. Добавление Li-солей предотвращает образование  $K_3AlF_6$  из этого соединения, как продемонстрировано добавлением LiF:



Поскольку молекулярная масса  $KZnF_3$  составляет 161,4 и применяют от 0,8 до 1,2 моля Li-соли одноосновной кислоты на моль образующегося  $K_2AlF_5$ , к основному

флюсу на 100 г  $KZnF_3$  добавляют от около 4,3 г до 6,5 г LiF (или соответствующие количества других Li-солей с анионами одноосновных кислот). Таким образом, модифицированный флюс включает от около 4% до 6,1% по весу LiF или любой другой Li-соли с анионами одноосновных кислот.

5 Количество  $Li_3AlF_6$  можно рассчитать из уравнения (6):



На 100 г  $KZnF_3$  добавляют от около 6,5 г до 10 г  $Li_3AlF_6$ . Соответственно этому очень малое количество Li-соли необходимо для сокращения коррозионного действия охлаждающей воды или неподвижной воды на детали, спаянные с использованием флюса на основе фторцинка калия. Модифицированный флюс включает от 6,1 до 9,1% по весу  $Li_3AlF_6$ .

В этих расчетах предполагается, что флюс состоит из Li-соли и  $KZnF_3$ . Специалист может без труда пересчитать количества Li-соли, добавляемой к основному флюсу, если основной флюс содержит добавки. Например, если основной флюс состоит из 70% по весу  $KZnF_3$  и 30% по весу кремния, то количество добавляемого LiF составляло бы от  $4 \times 0,7 \text{ г} = 2,8 \text{ г}$  до  $6,5 \times 0,7 \text{ г} = 4,6 \text{ г}$ ; следовательно, модифицированный флюс содержит от 2,7 г до 4,4% по весу LiF. Количество  $Li_3AlF_6$  составляло бы от 4,6 г до 7 г, и модифицированный флюс содержит от 4,4 до 6,5 г  $Li_3AlF_6$ . Однако было найдено, что антикоррозионное действие Li-солей было лучшим для основных флюсов описанного выше типа фторалюмината калия.

Соответственно этому предпочтительные модифицированные флюсы включают  $K_2AlF_5$  и от 10,5 г до 15,5 г LiF или от 16,2 г до 24,3 г  $Li_3AlF_6$  на 100 г  $K_2AlF_5$ . В особенности предпочтительные модифицированные флюсы включают от 11,7 г до 14,3 г LiF или от 18,2 г до 22,3 г  $Li_3AlF_6$  на 100 г  $K_2AlF_5$ .

В альтернативном варианте флюсы включают  $KZnF_3$  и от 4,3 г до 6,5 г LiF или от 6,5 г до 10 г  $Li_3AlF_6$  на 100 г  $KZnF_3$ . Флюсы часто включают  $KZnF_3$  и от 4,8 г до 6 г LiF или от 7,3 г до 9,2 г  $Li_3AlF_6$  на 100 г  $KZnF_3$ .

Основные флюсы, которые могут быть модифицированы добавлением Li-солей, а также их получение, известны, и они часто имеются в продаже на рынке. Основные флюсы, основанные на фторалюминате калия, например, описаны в US 3951328, US 4579605 и US 6221129. Также могут быть использованы прекурсоры основных флюсов, в особенности гексафторсиликат калия.

Основные флюсы на основе фторцинка щелочных металлов раскрыты, например, в US 6432221 и 6743409.

Флюсы необязательно содержат прекурсоры твердых припоев, в частности Si. Размер частиц Si предпочтительно является равным или меньшим 30 мкм.

40 Если желательно, различные порошки основного флюса, соли лития и любой добавки, если ее используют, могут быть смешаны и/или размолоты для получения более однородного модифицированного флюса или модифицированного флюса с меньшим размером частиц.

Предпочтительный флюс по существу содержит или состоит из фторалюмината калия, главным образом  $K_2AlF_5$  или смеси  $KAlF_4$  и  $K_2AlF_5$ , или фторцинка калия, и одного из LiF и  $Li_3AlF_6$ , в количествах относительно  $K_2AlF_5$ , содержащегося в флюсе или образующегося во время твердой пайки, как обрисовано выше.

Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>, LiF и другие Li-соли, например LiOH или Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, имеются в продаже на рынке. В то время как неорганические основные соединения лития (Li), например LiOH или Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, весьма пригодны для применения в мокром способе, как описано в патенте США 4428920, могли бы быть использованы другие соединения лития, например, LiF, необязательно совместно с упомянутыми выше основными соединениями лития (Li). Из гидроксида алюминия и HF может образовываться фторалюминиевая кислота в соответствующих стехиометрических количествах. Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> может быть приобретен в фирме Solvay Fluor GmbH, Ганновер, Германия.

Получение флюсов на основе фторалюмината калия с переменными уровнями содержания KAlF<sub>4</sub> и K<sub>2</sub>AlF<sub>5</sub> описано в US 4579605. Проводят реакцию гидроксида алюминия, фтористоводородной кислоты и калиевого соединения, например KOH, растворенных в воде. Патент описывает, что при применении исходных материалов в конкретных молярных соотношениях и концентрациях и поддержании конкретных температур реакции может быть предварительно задано содержание KAlF<sub>4</sub> и K<sub>2</sub>AlF<sub>5</sub> в полученной смеси флюса.

Катионы лития (Li) могут быть введены в модифицированный флюс двумя основными путями, мокрым способом и сухим способом. Согласно мокрому способу модифицированные флюсы получают способами, включающими по меньшей мере одну стадию осаждения. Например, фторалюминаты калия-лития могут быть получены реакцией гидроксида алюминия с HF с образованием фторалюминиевой кислоты, которая, в свою очередь, затем реагирует с гидроксидом калия в присутствии Li-солей, например LiF, Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>, LiOH, оксалата лития или Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (или даже металлического Li - но тогда возникала бы опасная ситуация вследствие образования H<sub>2</sub>), так, что осаждается фторалюминат калия, который содержит Li-катионы. Преимущество состоит в более однородном распределении литиевого содержимого в образованном осадке.

В альтернативном варианте модифицированный флюс может быть получен сухим способом путем механического смешения основного флюса и Li-соли в желательных соотношениях. Здесь также представляются в общем пригодными органические и неорганические Li-соединения. В качестве источника Li-катионов предпочтительно используют фторсодержащие Li-соединения, если желательно, в форме смесей двух или более таких соединений. Возможно применение соединений, которые содержат только Li-катионы. Например, могут быть использованы соединения или смеси соединений, которые содержат Li-катионы и катионы других щелочных металлов, предпочтительно катионы калия (K) и/или цезия (Cs). Зачастую в качестве источника Li-катионов используют LiF или фторалюминат лития.

Модифицированный флюс, будь то полученный мокрым способом или сухим способом, в принципе применим для твердой пайки таким же образом, как основной флюс. Он может быть нанесен как таковой, например, как сухой флюс, электростатическим осаждением или плазменным напылением. Он также может быть нанесен способом мокрого флюсования. Подробности приведены ниже, когда ниже подробно разъясняется аспект настоящего изобретения, который относится к способу твердой пайки.

Как упомянуто выше, модифицированные флюсы улучшают антикоррозионные свойства деталей, спаянных с их применением. В технологии признано, что в особенности фторалюминатные флюсы являются по существу некоррозийными в отношении алюминия или алюминиевых сплавов. Тем не менее в определенных обстоятельствах - длительный контакт с водой, в особенности неподвижной водой, или водными

жидкостями типа охлаждающей жидкости (охлаждающей воды) - проявляется возникновение коррозии. Это может быть обнаружено по белому осадку (как предполагается, гидроксида алюминия), который может быть выявлен в воде или водной жидкости.

5 Таким образом, модифицированные флюсы наносят для повышения устойчивости алюминиевых деталей, которые после твердой пайки подвергаются воздействию в дополнительном этапе, будучи в контакте с водой или водными композициями, в особенности неподвижной водой, такой как дождевая вода или охлаждающая вода, в течение продолжительного периода времени. Часто это приводит к вымыванию  
10 фторидов. Термин «продолжительный период времени» означает период контакта, который продолжается в течение по меньшей мере одного дня, предпочтительно по меньшей мере 2 дней. Термин «продолжительный период времени» не имеет конкретного верхнего предела. Он может длиться в течение одной недели или дольше. В случае воды, содержащей охлаждающую жидкость, например, контакт между жидкостью и  
15 алюминием может продолжаться годами, например быть равным или меньшим чем 1 год, равным или меньшим чем 2 года и даже равным или меньшим чем 5 лет.

В настоящем изобретении используется термин «обусловленный фторид-ионами». Обоснование тому состоит в факте, что наибольшее коррозионное воздействие создается фторид-ионом. Считается возможным, что другие вещества, образующиеся при  
20 растворении остатка флюса, могут иметь коррозионные свойства. Таким образом, термин «обусловленный фторид-ионами» не исключает возможности, что коррозия вызывается другими частицами, присутствующими в воде или водном растворе, или согласно другим химическим механизмам.

Термин «вода» включает воду из природных источников, например дождевую воду,  
25 воду, образовавшуюся в виде росы, и воду, которая образовалась после таяния снега. Сюда входят искусственные источники воды, например водопроводная вода. Термин «вода» также предполагает включение водных композиций. Термин «водные композиции» в его самом широком смысле включает любую композицию, которая содержит воду и по меньшей мере один дополнительный компонент, например  
30 неорганическую или органическую соль, и часто жидкие компоненты, например органическую жидкость, например одноатомный или двухатомный спирт, и приходит в контакт со спаянными алюминиевыми деталями. Он включает, например, охлаждающую жидкость, которая помимо воды обычно дополнительно содержит антифризные соединения, в особенности гликоль, и добавки, например  
35 противокоррозионную добавку или окрашивающее вещество, такие как используемые в охладителях для стационарного холодильного оборудования или в стационарных теплообменниках, или в охлаждающей воде для транспортных средств. Термин «вода» предпочтительно означает дождевую воду; воду, образовавшуюся из снега или росы; и термин «водные композиции» предпочтительно означает охлаждающую воду в  
40 двигателях внутреннего сгорания.

В одном варианте исполнения этого аспекта изобретения алюминиевые детали, которые сделаны более устойчивыми к коррозии нанесением  $Li^+$ -модифицированного флюса, после твердой пайки подвергают дополнительной обработке путем термической  
45 обработки с использованием кислорода, или кислорода, содержащегося в воздухе или в инертных газах, например в смесях, содержащих кислород и аргон и/или азот. Наблюдали, что фторид, вымываемый из остатков флюса после продолжительных периодов времени контакта алюминиевых деталей с водой, оказывал меньшее коррозионное воздействие на спаянные детали по сравнению со спаянными деталями

без термической обработки на воздухе или в указанных кислородсодержащих газах.

В этом варианте исполнения спаянные детали подвергают термической обработке в кислородсодержащей атмосфере. Температура во время термической обработки предпочтительно является равной или более высокой чем 400°C. Предпочтительно она является равной или более низкой чем 530°C. Если желательно, температура может быть более высокой. Предпочтительной кислородсодержащей атмосферой является воздух.

Продолжительность термической обработки предпочтительно является равной или более длительной чем 10 секунд, в особенности предпочтительно равной или более длительной чем 30 секунд. Предпочтительно она является равной или более короткой чем 1 час, в особенности равной или более короткой чем 15 минут.

Окислительная термическая обработка для повышения коррозионной устойчивости уже известна из патентного документа EP-A-0034706. Однако из описания указанной EP-заявки неясно, в отношении какого типа коррозии, или какого агента, вызывающего коррозию обработанных алюминиевых деталей, могла бы быть обеспечена защита. Ссылка на примеры показывает, что предполагается защита против коррозии, вызываемой соленой водой. Указанная EP-заявка не разрешает проблем, обусловленных фторидными ионами, вымываемыми из флюса после контакта с водой в течение продолжительного периода времени, например в течение одного дня или дольше.

Согласно еще одному варианту исполнения не выполняют никакой дополнительной обработки деталей в кислороде или атмосфере, содержащей кислород. Применение модифицированного флюса предпочтительно представляет собой только антикоррозионную обработку спаянных деталей.

В предпочтительном варианте исполнения термины «вода» и «водная композиция» в рамках настоящего изобретения не включают соленую воду, в особенности соленую воду согласно испытанию AST-GM43 SWAT.

Модифицированный флюс может быть использован для твердой пайки таким же образом, известным специалисту в отношении основных флюсов. Упомянутые выше модифицированные флюсы, например, могут быть использованы как таковые в виде сухого порошка, необязательно вместе с добавками, например, при электростатическом нанесении. Вышеупомянутые модифицированные флюсы, например, могут быть нанесены на алюминиевые детали мокрым способом, необязательно вместе с добавками. Далее более подробно описаны пригодные добавки.

Существуют две основные категории добавок: паяльные добавки, которые улучшают или модифицируют шов между спаянными деталями, например улучшают твердую пайку Al-Mg-сплавов, или улучшают в целом характеристики поверхности спая, и флюсовые добавки, которые модифицируют или улучшают ход флюсования соединяемых деталей. Теперь несколько подробнее будут разъяснены применимые добавки.

В нижеследующих абзацах разъясняются паяльные добавки, улучшающие или модифицирующие твердую пайку, в плане модифицированного фторалюмината калия, который представляет собой предпочтительный пример основного флюса.

В одном варианте исполнения модифицированный флюс дополнительно содержит по меньшей мере один агент, улучшающий совместимость с магнием, выбранный из группы, состоящей из фторалюминатов цезия, фторцинкатов цезия и фторцинкатов калия. Такой флюс также пригоден для твердой пайки алюминиевых сплавов с содержанием магния, равным или большим чем 0,5% по весу. Содержание агента, улучшающего совместимость с магнием, предпочтительно является равным или большим чем 0,5% по весу флюса, то есть суммы фторалюмината калия, LiF или фторалюмината

лития, и агента, улучшающего совместимость с магнием. Предпочтительно оно является равным или меньшим чем 20% по весу флюса.

Флюс может быть дополнительно модифицирован солями металлов главной группы или подгрупп периодической системы элементов, например галогенидами, нитратами, карбонатами или оксидами циркония, ниобия, лантана, иттрия, церия, титана, стронция, индия, олова, сурьмы или висмута, как описано в US 2007-0277908. Эти добавки могут содержаться предпочтительно в количестве, равном или меньшем чем 3% по весу от общего сухого веса флюса.

Флюс также может включать паяльный (припой) металл, например Al-Si-сплавы, или прекурсоры твердого припоя, например кремний, медь или германий, как описано в US 51000486. Прекурсоры твердого припоя, если присутствуют в флюсе, содержатся предпочтительно в количестве от 2 до 30% по весу от общего веса флюса.

Еще один флюс, пригодный для твердой пайки алюминия, содержит фторцинкат калия, соединение, содержащее Li-катион, и, необязательно, Si. Здесь также, если он содержится, Si предпочтительно присутствует в количестве от 2 до 30% по весу от общего веса флюса.

Если желательно, для специфических способов применения могут быть выбраны флюсы с конкретным размером частиц. Например, частицы, включающие любые паяльные добавки, могут иметь гранулометрический состав, как раскрытый в US-A 6733598 и являются в особенности пригодными для нанесения согласно сухому способу, например, с помощью электростатических сил.

Частицы флюса могут иметь более крупнозернистую природу, чем тонкодисперсные частицы, представленные в указанном US 6733598. Такие более крупнозернистые флюсы весьма пригодны для нанесения в форме флюсовой композиции, включающей флюс, диспергированный в растворителе; они могут быть нанесены на детали, например, способами окрашивания, печати или напыления.

Флюс, необязательно включающий модифицирующие соли металлов или агенты, улучшающие совместимость с магнием, например, такие, как описанные выше, может быть нанесен как таковой, с добавками или без них, в виде сухого порошка, например, электростатическим способом или нанесением с помощью низкотемпературной плазмы, как описано в WO 2006/100054. В этом плазменном способе тонко диспергированный порошок флюса частично расплавляется в пучке низкотемпературной плазмы и напыляется на поверхность соединяемых алюминиевых деталей.

Модифицированный флюс с одной или более вышеупомянутыми паяльными добавками или без них также может быть нанесен мокрым способом в форме флюсовой композиции. Здесь флюсовая композиция включает модифицированный флюс, необязательно содержащий одну или более из указанных паяльных добавок и/или флюсовых добавок.

Флюсовая композиция для мокрого нанесения, которая содержит описанный выше флюс, представляет собой еще один вариант осуществления настоящего изобретения. Теперь будет подробно описана эта флюсовая композиция (и тем самым также способ твердой пайки согласно настоящему изобретению, где может быть нанесена флюсовая композиция).

Флюсовая композиция согласно настоящему изобретению, пригодная для способа мокрого флюсования, содержит модифицированный флюс, необязательно включающий одну или более из паяльных добавок, и по меньшей мере одну из флюсовых добавок, выбранных из группы, состоящей из растворителей, связующих средств, загустителей, стабилизаторов суспензий, противопенных добавок, поверхностно-активных веществ

и тиксотропных агентов.

В одном предпочтительном варианте исполнения флюсовая композиция содержит флюс, суспендированный в растворителе, в особенности в воде, безводных органических жидкостях или водных органических жидкостях. Предпочтительными жидкостями являются такие, которые имеют температуру кипения при давлении окружающей среды (1 бар, абсолютных (0,1 МПа, абсолютных)), равную или меньшую 350°C. Термин «суспендированный в воде» не исключает того, что часть флюсовой композиции растворена в жидкости; это может быть в особенности в случае, когда содержатся вода или водные органические жидкости. Жидкости, которые являются предпочтительными, представляют собой деминерализованную воду, одно-, двух- и трехатомные алифатические спирты, в особенности спирты с числом атомов углерода от 1 до 4, например метанол, этанол, изопропанол или этиленгликоль, или простые алкиловые эфиры гликоля, в которых алкил предпочтительно означает линейный или разветвленный алифатический C1-C4-алкил. Неограничивающими примерами являются моноалкиловые простые эфиры гликоля, например 2-метоксиэтанол или диэтиленгликоль, или диалкиловые простые эфиры гликоля, например диметилгликоль (диметоксиэтан). Очень хорошо пригодны также смеси, включающие две или более жидкостей. В особенности пригодны изопропанол или смеси, содержащие изопропанол.

Композиция, включающая суспендированный в жидкости флюс, также может содержать дополнительные флюсовые добавки, например загуститель, поверхностно-активные вещества или тиксотропные агенты.

В особенно предпочтительном варианте исполнения флюс присутствует в форме флюсовой композиции, в которой флюс суспендирован в жидкости, которая также содержит связующее средство. Связующие средства улучшают, например, адгезию флюсовой смеси после ее нанесения на спаиваемые детали. Таким образом, способ мокрого флюсования с использованием флюсовой композиции, включающей флюс, связующее средство и воду, органическую жидкость или водную органическую жидкость, является предпочтительным вариантом исполнения процесса твердой пайки согласно настоящему изобретению.

Пригодные связующие средства могут быть выбраны, например, из группы, состоящей из органических полимеров. Такие полимеры являются физически высыхающими (то есть они формируют твердое покрытие после удаления жидкости), или же они являются химически высыхающими (они могут формировать твердое покрытие, например, под действием химических реагентов, например кислорода или света, которые вызывают сшивание молекул), или обоих типов. Пригодные полимеры включают полиолефины, например бутилкаучуки, полиуретаны, смолы, фталаты, полиакрилаты, полиметакрилаты, виниловые смолы, эпоксидные смолы, нитроцеллюлозу, поливинилацетаты или поливиниловые спирты. Флюсовые композиции, содержащие воду в качестве жидкости, и водорастворимые полимеры, например, полиуретан или поливиниловый спирт, в качестве связующего средства являются в особенности пригодными, поскольку они имеют то преимущество, что во время процесса твердой пайки испаряется вода вместо возможных огнеопасных органических жидкостей.

Композиции могут включать другие добавки, которые улучшают свойства композиции, например стабилизаторы суспензий, поверхностно-активные вещества, в особенности неионные поверхностно-активные вещества, например Antarox BL 225, смесь линейных этоксилированных и пропоксилированных C8-C10-спиртов, загустители, например метилбутиловый простой эфир, тиксотропные агенты, например желатин или пектины, или воск, как описано в патентном документе EP-A 1808264.

Содержание модифицированного флюса (в том числе основного флюса, Li-содержащей добавки и, если присутствуют, других добавок, например присадочного металла, прекурсора присадочного металла, добавок, например солей металлов, улучшающих параметры твердой пайки или свойства поверхностей) в общей композиции (включающей жидкость или жидкости, тиксотропные агенты, поверхностно-активные вещества и связующие средства, если присутствуют) в основном является равным или 5 большим чем 0,75% по весу. Предпочтительно оно является равным или большим чем 1% по весу. Более предпочтительно, содержание флюса в композиции равно или превышает 5% по весу, очень предпочтительно равно или превышает 10% по весу от 10 общего веса флюсовой композиции.

В общем, содержание модифицированного флюса в композиции является равным или меньшим чем 70% по весу. Предпочтительно оно является равным или меньшим 50% по весу.

Связующее средство, если присутствует, в основном содержится в количестве, равном 15 или большем чем 0,1% по весу, предпочтительно равном или большем чем 1% по весу от общего веса флюсовой композиции. Связующее средство, если присутствует, в основном содержится в количестве, равном или меньшем чем 30% по весу, предпочтительно равном или меньшем чем 25% по весу, от общего веса композиции.

Тиксотропный агент, если присутствует, в основном содержится в количестве, равном 20 или большем чем 1% по весу от общего веса флюсовой композиции. В основном, если присутствует, он содержится в количестве, равном или меньшем чем 20% по весу, предпочтительно равном или меньшем чем 10% по весу.

Загуститель, если присутствует, в основном содержится в количестве, равном или 25 большем чем 1% по весу, равном или большем чем 5% по весу от общего веса флюсовой композиции. В основном, загуститель, если присутствует, содержится в количестве, равном или меньшем чем 15% по весу, предпочтительно равном или меньшем чем 10% по весу, от общего веса композиции.

Композиции флюса весьма пригодные для мокрого нанесения содержат от 10 до 70% по весу флюса (в том числе присадочного металла, прекурсора присадочного металла, 30 модифицирующих и антикоррозионных агентов, например солей металлов, улучшающих параметры твердой пайки или свойства поверхностей), от 1 до 25% по весу связующего средства, от 0 до 15% по весу загустителя, от 0 до 10% по весу тиксотропного агента, и от 0 до 5% по весу других добавок, например поверхностно-активного вещества или стабилизатора суспензий. Остальное до 100% по весу количество предпочтительно 35 составляет вода, органический растворитель или водный органический растворитель.

В одном конкретном варианте исполнения флюсовая композиция не содержит никакой воды или безводной или водной органической жидкости, но содержит флюс (и, 40 необязательно, одно или более из присадочного металла или прекурсора, модифицирующих или антикоррозионных агентов, которые улучшают процесс твердой пайки или свойства спаиваемого продукта, или других добавок, например, таких как описанные выше), как описано выше, и водорастворимый органический полимер в качестве связующего средства, который присутствует в форме водорастворимой оболочки для флюса. Например, в качестве водорастворимой оболочки для флюса очень пригоден поливиниловый спирт, как описано в публикации патентной заявки 45 США 2006/0231162. С такими оболочками можно обращаться без образования пыли, и после добавления воды они формируют суспензию в воде, включающую флюс и водорастворимый полимер в качестве связующего средства.

Содержание Li-соли относительно  $K_2AlF_5$ , присутствующего или образующегося во

время твердой пайки, не обуславливается добавками, за исключением  $K_2SiF_6$ , который образует  $K_2AlF_5$  во время твердой пайки и тем самым должен учитываться в расчете количества необходимой Li-соли.

5 Если растворитель представляет собой воду или содержит воду и органическую жидкость, например спирт, то предпочтительно применять Li-соли с низкой растворимостью в воде, например соединения с растворимостью 0,5 г или менее в воде при температуре 20°C; здесь также весьма пригодны LiF и  $Li_3AlF_6$ .

10 Еще один аспект настоящего изобретения состоит в представлении способа твердой пайки алюминиевых деталей, включающего стадию, в которой модифицированный флюс или композицию, содержащую модифицированный флюс, наносят на часть поверхности (в том числе те части поверхности, которые будут соединены во время твердой пайки) или на всю поверхность спаиваемых деталей. После флюсования эти детали собирают и спаивают или альтернативно собирают спаиваемые детали, затем 15 проводят флюсование и затем твердую пайку. В одном альтернативном варианте спаянные детали подвергают окислительной термической обработке после твердой пайки; в еще одном альтернативном варианте их не подвергают окислительной термической обработке.

Флюс может быть нанесен согласно способу сухого флюсования, описанному выше. 20 В альтернативном варианте на алюминиевые детали могут быть нанесены композиции для мокрого флюсования согласно известным в технологии способам. Например, они могут быть набрызганы на поверхность, формируя тем самым покрытые алюминиевые детали; альтернативно они могут быть нанесены погружением покрываемых алюминиевых деталей во флюсовую композицию; или окрашиванием или 25 пропечатыванием флюсовой композицией спаиваемых алюминиевых деталей, тем самым формируя покрытые детали. Следует иметь в виду, что термин «алюминий» включает алюминиевые сплавы, в особенности содержащие магний сплавы. Не содержащая жидкости композиция, содержащая флюс, водорастворимое связующее средство и, необязательно, дополнительные добавки, в форме оболочки, может быть 30 помещена в воду перед применением с образованием водной флюсовой композиции, содержащей суспендированную флюсовую смесь и растворенное связующее средство.

В общем, детали, покрытые мокрой композицией флюса, высушивают (конечно, это не является необходимым для деталей, покрытых согласно сухому способу, если только не наносят гидраты фторалюминатов и хотят удалить кристаллизационную воду перед 35 началом процесса твердой пайки). Высушивание может быть выполнено независимо от твердой пайки; высушенные покрытые флюсом детали затем могут быть оставлены на хранение пока не потребуются их спаивать. В альтернативном варианте высушивание может быть выполнено непосредственно в устройстве для твердой пайки или в отдельном сушильном устройстве непосредственно перед операцией твердой пайки.

40 В процессе твердой пайки деталей, изготовленных из алюминия или алюминиевых сплавов, в котором модифицированным флюсом согласно изобретению или флюсовой композицией, включающей модифицированный флюс и добавки, покрывают по меньшей мере одну из спаиваемых деталей, детали нагревают до температуры, достаточно высокой для твердой пайки деталей.

45 Для твердой пайки покрытые детали, соединяемые твердой пайкой, собирают вместе (до или после высушивания, если покрытие проводили мокрым способом) и нагревают до температуры от около 560°C до около 610°C. Это может быть сделано в атмосфере инертного газа, например в атмосфере азота или аргона. Возможно также проведение

твердой пайки на открытом воздухе (пайка с применением нагрева пламенем).

Было найдено, что детали из алюминия, которые спаивают с использованием флюса согласно изобретению, который содержит фторалюминат лития, в основном являются очень устойчивыми к коррозии.

5       Дополнительный аспект настоящего изобретения относится к алюминиевым деталям или деталям из алюминиевых сплавов, которые покрыты модифицированным флюсом согласно настоящему изобретению. Эти детали предпочтительно представляют собой детали, применяемые для изготовления теплообменников, например трубок и ребер, в охладителях или системах кондиционирования воздуха автомобилей или грузовиков, 10 или для производства оборудования «HVAC». HVAC означает отопление, вентиляцию, кондиционирование воздуха - технологию комфорта окружающей среды в помещениях.

Еще один аспект настоящего изобретения относится к собранным деталям из алюминия или алюминиевых сплавов, спаянным с использованием флюса или флюсовой композиции согласно настоящему изобретению. Эти детали предпочтительно 15 представляют собой детали, используемые в теплопередаче от одной среды к еще одной среде. Эти детали предпочтительно применяются в теплообменниках или системах охлаждения автомобилей и грузовиков и в оборудовании HVAC.

В РСТ/EP2009/065556, которая была подана заявителем ранее и которая еще не опубликована, уже описаны определенные композиции Li-модифицированного флюса. 20 В одном варианте осуществления изобретения модифицированные флюсы, композиции, соответствующие покрытые детали, процессы твердой пайки с использованием флюсов или флюсовых композиций и спаянных деталей, полученных как раскрытые в указанном РСТ/EP2009/065556, не претендуют на патентование, если это необходимо с правовой точки зрения. Например, в нем раскрыты следующие смеси: в Таблице 1,

25 модифицированный флюс, состоящий из 3% по весу, 3,7% по весу и 4% по весу  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ , причем остальное количество до 100% по весу составляет Nocolok<sup>®</sup>, модифицированный флюс, состоящий из около 80% по весу  $\text{KAlF}_4$  и около 20% по  $\text{K}_2\text{AlF}_5$ ; модифицированный флюс, состоящий из 66% по весу  $\text{KAlF}_4$ , 28% по весу  $\text{K}_2\text{AlF}_5$ , и 6% по весу  $\text{K}_3\text{AlF}_6$ ; 30 модифицированный флюс, состоящий из 76% по весу  $\text{KAlF}_4$ , 19% по весу  $\text{K}_2\text{AlF}_5$ , и 5% по весу  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ ; модифицированный флюс, состоящий из 66% по весу  $\text{KAlF}_4$ , 28% по весу  $\text{K}_2\text{AlF}_5$ , и 6% по весу  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ ; модифицированный флюс, состоящий из 67% по весу  $\text{KAlF}_4$ , 28% по весу  $\text{K}_2\text{AlF}_5$ , и 5% по весу  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ ; модифицированный флюс, состоящий 35 из 77% по весу  $\text{KAlF}_4$ , 19% по весу  $\text{K}_2\text{AlF}_5$ , и 4% по весу  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ ; модифицированный флюс, включающий фторалюминат калия, фторалюминат цезия с соотношением «К: Cs», равным 98:2, имеющийся в продаже на рынке как продукт Nocolok<sup>®</sup> Cs от фирмы Solvay Fluor GmbH, и 5% по весу  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ ; модифицированный флюс, включающий 5% 40 по весу  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ , причем остальное количество до 100% по весу составляет Nocolok<sup>®</sup>; флюс, состоящий из 75 частей  $\text{KZnF}_3$ , 25 частей кремниевого порошка и 5 частей  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ ; флюс, содержащий 38% по весу  $\text{K}_2\text{AlF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 57% по весу  $\text{KAlF}_4$  и 5% по весу  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ ; флюс содержит 36,8% по весу  $\text{K}_2\text{AlF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 55,2% по весу  $\text{KAlF}_4$  и 8% по весу  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ ; и способы твердой пайки для некоторых из этих флюсов.

Специалисту из вышеприведенного описания очевидно, что описываемое изобретение представляет модифицированный флюс, который может быть использован для твердой пайки алюминия. Кроме преимущества в придании спаянным деталям большей

стойкости к коррозии в контакте с водой или водными композициями, предварительно подготовленный модифицированный флюс имеет дополнительное преимущество в том, что он может быть без труда нанесен. Даже будучи подготовленными механическим смешением составных частей, они являются вполне однородными во всем сохраняемом объеме. Тем не менее, если желательно, в особенности в мокрых способах нанесения, составные части основного флюса, необязательно любые добавки, и Li-соль могут быть нанесены по отдельности друг от друга. Если желательно, основной флюс и любые другие добавки, если присутствуют, наносят предварительно диспергированными в растворителе. Затем к этой композиции добавляют Li-соль, предпочтительно непосредственно перед нанесением дисперсии на спаиваемые детали. Преимущество этого варианта исполнения состоит в том, что может быть применена любая флюсовая композиция, имеющаяся в продаже на рынке, будь то флюс в сухой форме или уже предварительно диспергированный в воде, органическом растворителе или смеси воды и органического растворителя, и тем не менее достигаются благоприятные воздействия Li-солей в плане придания спаянным алюминиевым деталям устойчивости к коррозии в контакте с водой или водными композициями. Пригодные органические растворители уже упомянуты выше; предпочтительными растворителями являются этанол, изопропанол и бутанол.

Таким образом, изобретение также представляет способ твердой пайки деталей из алюминия, в котором флюс, включающий  $K_2AlF_5$  или содержащий прекурсор  $K_2AlF_5$ , который образует  $K_2AlF_5$  во время процесса твердой пайки для твердой пайки алюминия, и соль лития с низкой растворимостью в воде диспергируют в воде или водном растворе по отдельности друг от друга с образованием дисперсии, содержащей флюс и соль лития, затем по меньшей мере одну алюминиевую деталь по меньшей мере частично покрывают дисперсией, и по меньшей мере две собранных детали спаивают. Флюс предпочтительно выбирают из флюсов, включающих или состоящих из  $KZnF_3$ ,  $K_2AlF_5$ ,  $K_2AlF_5 \cdot H_2O$ , их смесей, и  $K_2AlF_5$  и/или  $K_2AlF_5 \cdot H_2O$ , смешанных с  $KAlF_4$ , и особенно предпочтительно из флюсов, включающих или состоящих из  $K_2AlF_5$ ,  $K_2AlF_5 \cdot H_2O$ , их смесей, и  $K_2AlF_5$  и/или  $K_2AlF_5 \cdot H_2O$ , смешанных с  $KAlF_4$ .

Флюс и соль лития, будучи в сухой форме, могут быть диспергированы в воде, органическом растворителе или водной органической дисперсии. Могут быть внесены добавки, обычно используемые во флюсовых дисперсиях. Предпочтительные добавки выбирают из флюсовых добавок, выбираемых из группы, состоящей из связующих средств, загустителей, стабилизаторов суспензий, противоположных добавок, поверхностно-активных веществ и тиксотропных агентов. Предпочтительные растворители, связующие средства, загустители и тиксотропные агенты приведены выше.

Для создания дисперсии, применяемой в настоящем изобретении, вода, органический растворитель или водная органическая жидкость в качестве носителя могут быть внесены в контейнер со смесительным устройством, таким как мешалка, и сухой флюс и сухая Li-соль могут быть добавлены в любом порядке и диспергированы в одно и то же время или последовательно. В альтернативном варианте флюс может быть добавлен к носителю в виде композиции, включающей добавки, например, как композиции, включающей флюс и по меньшей мере одну добавку, выбранную из группы, состоящей из связующих средств, загустителей, стабилизаторов суспензий, противоположных добавок, поверхностно-активных веществ и тиксотропных агентов, которые затем добавляют к носителю. Если желательно, сама флюсовая композиция может составлять дисперсию

в растворителе. Li-соль может быть добавлена в сухой форме или в виде дисперсии в растворителе. Согласно еще одному дополнительному альтернативному варианту флюс формируют в форме дисперсии, и к этой дисперсии добавляют Li-соль. Дисперсию наносят на детали любым желательным способом, например путем окрашивания ею 5 деталей, погружением деталей или напылением ее на детали.

Количество добавляемой соли лития является таким, чтобы содержание  $\text{Li}^+$  в дисперсии, в расчете на сухой вес дисперсии, было равным или большим чем 0,1% по весу и равным или меньшим чем 4,6% по весу.

10 Также в настоящем изобретении, вследствие их низкой растворимости в воде, LiF и  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  представляют собой предпочтительные Li-соли, в особенности когда наносят водные флюсовые композиции или флюсовые композиции, диспергированные в смеси воды и органического растворителя как носители.

В расчете на сухой вес дисперсии содержание  $\text{Li}^+$  на уровне 0,1% по весу соответствует 15 содержанию около 1% по весу (в точности: 0,77% по весу)  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  или 0,37% по весу LiF. Содержание  $\text{Li}^+$  в модифицированном флюсе является равным или большим чем 0,13% по весу.

Содержание  $\text{Li}^+$  может быть очень высоким. В основном содержание  $\text{Li}^+$  в 20 модифицированном флюсе является равным или меньшим чем 4,6% по весу. Это соответствует содержанию около 36% по весу  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  или 17,5% по весу LiF в приготовленной дисперсии. Остальные 64% по весу на сухой основе приходятся на основной флюс. Содержание  $\text{Li}^+$  предпочтительно является равным или меньшим чем 1,3% по весу. Это соответствует содержанию около 10% по весу  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  или около 5% 25 по весу, в расчете на сухой вес, LiF в флюсе. Более предпочтительно, содержание  $\text{Li}^+$  составляет менее 1,3% по весу. Наиболее предпочтительно, содержание  $\text{Li}^+$  в дисперсии, в расчете на сухой вес, является равным или меньшим чем 1,16% по весу. Это соответствует содержанию около 9% по весу  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  или около 4,3 г LiF.

30 Содержание Li-соли в дисперсии предпочтительно является таким, что молярное соотношение Li-соли и  $\text{K}_2\text{AlF}_5$ , присутствующего в флюсе или образовавшегося из прекурсора, составляет от 0,8:1 до 1,2:1 для Li-солей типа LiA, от 0,4:1 до 0,6:1 для Li-солей типа  $\text{Li}_2\text{B}$  и от 0,25:1 до 0,4:1 для Li-солей типа  $\text{Li}_3\text{C}$ . Предпочтительные диапазоны 35 составляют от 0,9:1 до 1,1:1 для Li-солей типа LiA, от 0,5:1 до 0,55:1 для Li-солей типа  $\text{Li}_2\text{B}$  и от 0,3:1 до 0,36:1 для Li-солей типа  $\text{Li}_3\text{C}$ . Термин «Li-соль типа LiA» означает Li-соли с одновалентным анионом  $\text{A}^-$ , например LiF, LiCl или ацетат лития. Термин «Li-соль типа  $\text{Li}_2\text{B}$ » означает Li-соли с двухвалентным анионом  $\text{B}^{2-}$ , например  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  или оксалат лития. Термин «Li-соль типа  $\text{Li}_3\text{C}$ » означает Li-соли с трехвалентным анионом  $\text{C}^{3-}$ . Однако для соединения  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  соотношение является иным. Обоснование этого приведено выше и может быть объяснено уравнением реакции, которое имеет вид  $4 \text{K}_2\text{AlF}_5 + \text{Li}_3\text{AlF}_6 \rightarrow 2 \text{KAlF}_4 + 3 \text{K}_2\text{LiAlF}_6$ .

45 Соответственно этому в дисперсии предпочтительное молярное соотношение между  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  и  $\text{K}_2\text{AlF}_5$ , присутствующим в флюсе или образующимся во время твердой пайки, составляет от 0,2:1 до 0,3:1, и предпочтительно оно составляет от 0,22:1 до 0,28:1.

В особенности предпочтительные молярные соотношения между Li-солью и  $\text{K}_2\text{AlF}_5$ ,

присутствующим или образующимся, составляют от 1:1 до 1,1:1 для Li-солей типа LiA, от 0,5:1 до 0,55:1 для Li-солей типа Li<sub>2</sub>B, от 0,33:1 до 0,36:1 для Li-солей типа Li<sub>3</sub>C и от 0,25:1 до 0,275:1 для Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>. Предпочтительно, содержание K<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> в основном флюсе предпочтительно является равным или меньшим чем 2% по весу, более предпочтительно равным или меньшим чем 1% по весу, включая 0% по весу. Это содержание рассчитывают для дисперсии на основе сухого веса. Таким образом, содержание K<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> в модифицированном флюсе составляет значение сравнительной величины; фактически оно является слегка более низким, поскольку в модифицированный флюс включена Li-соль. Часто содержание K<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> в модифицированном флюсе предпочтительно является равным или меньшим чем 1,99% по весу и даже равным или меньшим чем 1,82% по весу, в зависимости от количества добавленной Li-соли.

Таблицы 1, 2 и 3 помогут специалисту понять настоящее изобретение и выяснить, сколько Li-соли ему следует добавить, согласно колонкам, показывающим количество добавляемой Li-соли. Хотя следует отметить, что для настоящего изобретения диапазоны в таблицах 1, 2 и 3 относятся к предпочтительным вариантам исполнения.

Предпочтительно добавляют от 10,5 г до 15,5 г LiF или от 16,2 г до 24,3 г Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> на 100 г K<sub>2</sub>AlF<sub>5</sub> и в особенности предпочтительно от 11,7 г до 14,3 г LiF или от 18,2 г до 22,3 г Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> на 100 г K<sub>2</sub>AlF<sub>5</sub>.

Если флюс содержит KZnF<sub>3</sub>, то предпочтительно от 4,3 г до 6,5 г LiF или от 6,5 г до 10 г Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> добавляют на 100 г KZnF<sub>3</sub> и в особенности предпочтительно от 4,8 г до 6 г LiF или от 7,3 г до 9,2 г Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> добавляют на 100 г KZnF<sub>3</sub>.

Таким образом, если специалисту желательно, он мог бы наносить больше или меньше Li-соли, чем приведено в вышеуказанных диапазонах. Но если соотношение является более низким, антикоррозионное действие может оказаться меньшим, чем это желательно; если количество является более высоким, Li-соль могла бы расходоваться нерационально.

Например, для выполнения процесса твердой пайки согласно настоящему изобретению, носитель, например воду, органический растворитель, например изопропанол, или смесь их обоих помещают в смесительное устройство, включающее мешалку. К носителю добавляют флюс, например флюс, состоящий из 80% по весу KAlF<sub>4</sub> и 20% по весу K<sub>2</sub>AlF<sub>5</sub>. Необязательно, полученная композиция может быть подвергнута перемешиванию. Затем или альтернативно перед добавлением флюса добавляют Li-соль, например LiF, в количестве 2,5 г на 100 г флюса или Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> в количестве 4 г на 100 г флюса. Полученную композицию перемешивают, и после достижения желательной степени однородности полученной дисперсии дисперсия может быть нанесена для флюсования, например, напылением на спаиваемые детали. Затем детали спаивают традиционным путем, например способом САВ (способ твердой пайки в контролируемой атмосфере). Твердый припой, который необходим для формирования сплава с алюминиевыми деталями, может присутствовать как плакирование на деталях.

В альтернативном варианте может быть нанесена флюсовая композиция, которая включает связующее средство, например полиакрилатное связующее средство или полиуретановое связующее средство, и диспергированный в воде флюс, состоящий из 80% по весу KAlF<sub>4</sub> и 20% по весу K<sub>2</sub>AlF<sub>5</sub>. Количество флюса в композиции составляет, например, 30% по весу. Дисперсию помещают в смесительное устройство, содержащее мешалку. К перемешиваемой композиции добавляют LiF или Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> в количестве,

например, 2,5 г LiF или 4 г  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  на 100 г флюса, содержащегося в дисперсии.

В еще одном дополнительном альтернативном варианте композицию, включающую флюс, состоящий из 80% по весу  $\text{KAlF}_4$  и 20% по весу  $\text{K}_2\text{AlF}_5$ , и связующее средство, например полиакрилат или полиуретан, необязательно при перемешивании, добавляют к носителю, например воде, в смесительном устройстве. После или до этого к перемешиваемой композиции добавляют LiF или  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  в количестве, например, 2,5 г LiF или 4 г  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  на 100 г флюса, содержащегося в композиции. Образовавшуюся дисперсию перемешивают до достижения желательной степени однородности. Затем выполняют твердую пайку алюминиевых деталей, как описано выше.

Еще один аспект настоящего изобретения относится к спаянным алюминиевым деталям, полученным твердой пайкой алюминиевых деталей с использованием модифицированного флюса согласно настоящему изобретению. Спаянные детали имеют значительное содержание Li-катионов в паяльном остатке и демонстрируют низкую коррозионность, будучи в контакте с водой или охлаждающей водой в течение продолжительных периодов времени.

Нижеследующие примеры предназначены для дополнительного разъяснения изобретения без намерения ограничить его.

#### ПРИМЕРЫ

Общая методика сухого способа: основной флюс смешивают с  $\text{Li}^+$ -содержащим соединением и любыми желательными прочими добавками.

Общая методика мокрого способа: флюс получают осаждением его в воде из исходных материалов, которые включают калий, литий, алюминий и фтор, и, необязательно, другие соединения, например соединения цезия.

#### Пример 1: фторцинкат калия как основной флюс и его применение

##### 1.1. Получение флюса

$\text{KZnF}_3$  (имеющийся в продаже на рынке как флюс Nocolok<sup>®</sup> Zn от фирмы Solvay Fluor GmbH, Ганновер, Германия) смешивают с  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ . На 100 г флюса добавляют 9 г  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  для получения модифицированного флюса, содержащего 8,3 г Li-соли.

##### 1.2. Применение флюса для твердой пайки

Модифицированный флюс из примера 1.1 смешивают с водой как растворителем и водорастворимым полиуретаном в качестве связующего средства так, что содержание модифицированного флюса в дисперсии составляет около 25% по весу, полученную дисперсию напыляют на алюминиевые трубки, плакированные твердым припоем. Затем трубки высушивают, и получают трубки, покрытые флюсом. Затем трубки собирают с алюминиевыми ребрами и спаивают известным способом при нагревании их до температуры 600°C, предпочтительно под инертным газом, в печи.

##### 1.3. Раздельное добавление основного флюса и соли лития

$\text{KZnF}_3$  (имеющийся в продаже на рынке как флюс Nocolok<sup>®</sup> Zn от фирмы Solvay Fluor GmbH, Ганновер, Германия) добавляют при перемешивании к воде в резервуаре, оснащенном мешалкой. К воде, содержащей основной флюс, при перемешивании добавляют полиуретановое связующее средство и LiF. На 100 г флюса добавляют 5,5 г LiF для получения композиции, содержащей 5,2 г Li-соли.

##### 1.4. Применение флюса для твердой пайки

Композицию примера 1.3 напыляют на алюминиевые трубки, плакированные твердым припоем. Затем трубки высушивают и получают трубки, покрытые флюсом. Затем трубки собирают с алюминиевыми ребрами и спаивают известным способом при

нагревании их до температуры 600°C, предпочтительно под инертным газом, в печи.

#### 1.5. Коррозионное испытание

Во время твердой пайки на трубках осаждается Zn-покрытие. Это Zn-покрытие имеет сравнительно низкую устойчивость к коррозии.

#### 5 **Пример 2: Флюс «фторалюминат калия/Si» как основной флюс**

##### 2.1. Получение модифицированного флюса

Фторалюминат калия, содержащий порошок Si, в качестве прекурсора твердого припоя (имеющийся в продаже на рынке как Nocolok<sup>®</sup> Sil с содержанием 33% по весу Si от фирмы Solvay Fluor GmbH, Ганновер, Германия), в котором весовое соотношение 10  $KAlF_4$  и  $K_2AlF_5$  составляет 4:1, смешивают с 4 г  $Li_3AlF_6$  на 100 г флюса из фторалюмината калия для получения модифицированного флюса, содержащего 3,8% по весу  $Li_3AlF_6$ .

##### 2.2. Нанесение модифицированного флюса

Композицию примера 2.1 диспергируют в дисперсии полиуретана в воде (содержание 15 полиуретана около 2% по весу от суммы воды и полиуретана) и напыляют на алюминиевые трубки, плакированные твердым припоем. Затем трубки высушивают и получают трубки, покрытые модифицированным флюсом и связующим средством. Затем трубки собирают с алюминиевыми ребрами и спаивают известным способом при нагревании их до температуры 600°C, предпочтительно под инертным газом, в печи.

#### 20 **Пример 3: Флюс, содержащий цезий, в качестве основного флюса**

##### 3.1. Получение флюсовой композиции

Флюс на основе фторалюмината калия, содержащий фторалюминат цезия, имеющийся в продаже на рынке от фирмы Solvay Fluor GmbH, Ганновер, Германия, под торговым наименованием Nocolok<sup>®</sup> Cs flux, с атомным отношением «K:Cs» = 98:2, с весовым 25 соотношением  $KAlF_4$  и  $K_2AlF_5$  4:1, смешивают с 4,6 г  $Li_3AlF_6$  для получения флюса, содержащего 4,4 г Li-соли. Воду и полиуретановое связующее средство добавляют так, что содержание модифицированного флюса в дисперсии составляет около 25% по весу.

##### 3.2. Твердая пайка с использованием флюсовой композиции

30 Детали из алюминиевого сплава с 0,5% по весу магния погружают в дисперсию примера 3.1 и проводят твердую пайку при температуре около 600°C.

#### **Пример 4: флюс на основе фторалюмината калия для сухого флюсования**

Используют флюс на основе фторалюмината калия для сухого флюсования, имеющий гранулометрический состав, лежащий в пределах кривой в фигуре 11, или как показано 35 в таблице В патентного документа US-A 6733598; флюс имеется в продаже на рынке под торговым наименованием Nocolok<sup>®</sup> Dryflux от фирмы Solvay Fluor GmbH, Германия.

##### 4.1. Флюс для бесприпойной твердой пайки алюминия

Сухой флюс на основе фторалюмината калия смешивают с Si-порошком и  $Li_3AlF_6$  так, что содержание Si во всем флюсе составляет около 30% по весу; на 100 г 40 фторалюмината калия добавляют 4,4 г  $Li_3AlF_6$ . Модифицированный флюс наносят с использованием системы электростатического осаждения на алюминиевые трубки, которые после нанесения покрытия подвергают твердой пайке известным путем.

##### 4.2. Флюс для бесприпойной твердой пайки алюминиевых деталей с более высоким содержанием Mg

45 Флюс примера 4.1 смешивают с тетрафторалюминатом цезия так, что в полученной флюсовой смеси атомное соотношение «K:Cs» составляет около 98:2. Полученный флюс затем наносят на неплакированные трубки, изготовленные из алюминиевого сплава, содержащего около 0,3% по весу магния. Твердую пайку покрытых трубок

затем выполняют известным способом сборкой деталей и нагреванием их при температуре около 600°C.

**Пример 5: Флюс с высоким содержанием  $K_2AlF_5 \cdot H_2O$**

5.1. Получение основного флюса

5 Флюс на основе фторалюмината калия получают, как описано в примере 19 патента США 4579605. Фтористоводородная кислота с концентрацией 40% по весу HF, калиевая щелочь с содержанием 25% по весу KOH и  $Al(OH)_3$  реагировали в молярном соотношении «Al:F:K» = 1:4:1,5.  $Al(OH)_3$  добавляют к фтористоводородной кислоте и растворяют в ней. Затем добавляют калиевую щелочь. Реакционную смесь выдерживают при температуре 60°C. Полученная композиция основного флюса содержит 40% по весу  $K_2AlF_5 \cdot H_2O$  и 60% по весу  $KAlF_4$ .

5.2. Модифицированный флюс, включающий 7% по весу  $Li_3AlF_6$

15 Тщательно смешивают 250 г основного флюса из примера 5.1 и около 19 г  $Li_3AlF_6$ . Полученный флюс содержит 37% по весу  $K_2AlF_5 \cdot H_2O$ , 56% по весу  $KAlF_4$  и 7% по весу  $Li_3AlF_6$ .

**Пример 6: Флюс с высоким содержанием дегидратированного  $K_2AlF_5$**

6.1. Получение дегидратированного  $K_2AlF_5$

20 Композицию, включающую 98,5% по весу  $K_2AlF_5 \cdot H_2O$  и 1,5% по весу  $KAlF_4$ , получают, как описано в примере 7 патента США 4579605, растворением  $Al(OH)_3$  во фтористоводородной кислоте, содержащей 20% по весу HF, и реакцией полученной фторалюминиевой кислоты с калиевой щелочью с содержанием 25% по весу KOH (молярное соотношение «Al:F:K» = 1:4:1) при температуре 30°C. Полученный необработанный продукт высушивают в сушилке при температуре 570°C, время пребывания 0,5 секунды. Полученный продукт представляет собой необратимо дегидратированный  $K_2AlF_5$ , содержащий минимальные количества  $KAlF_4$ .

6.2. Получение основного флюса

30 100 г флюса Nocolok<sup>®</sup> (имеющегося в продаже на рынке от фирмы Solvay Fluor GmbH), который включает около 20% по весу  $K_2AlF_5$ , причем остальное количество до 100% по весу составляет  $KAlF_4$ , смешивают с 19 г дегидратированного  $K_2AlF_5$  из примера 6.1. Полученный основной флюс содержит около 32,5% по весу  $K_2AlF_5$  и 67,5% по весу  $KAlF_4$ .

6.3. Получение модифицированного флюса, включающего  $K_2AlF_5$

40 Тщательно смешивают 100 г основного флюса из примера 6.2, и 6,4 г  $Li_3AlF_6$ . Полученный флюс содержит 6% по весу  $Li_3AlF_6$ , около 30,5% по весу  $K_2AlF_5$  и 63,5% по весу  $KAlF_4$ .

**Пример 7: твердая пайка с использованием флюсов с высоким содержанием  $K_2AlF_5$**

7.1. Твердая пайка с флюсом примера 5.2

45 Собирают теплообменные секции с размерами примерно 10 см × 10 см, типично состоящие из трубок и ребер. Флюс из примера 5.2 наносят на секции погружением их в суспензию, приготовленную из сухого порошкообразного модифицированного флюса и изопропанола (приблизительно 25% по весу модифицированного флюса в дисперсии). До и после нанесения флюса (после высушивания) взвешивают образцы и так, по известной площади поверхности, рассчитывают флюсовую нагрузку. Среднее значение

флюсовой нагрузки составляет около  $6 \text{ г/м}^2$ .

Образцы подвергают твердой пайке с использованием стандартного цикла САВ (твердая пайка в контролируемой атмосфере) твердой пайки в технической печи в атмосфере азота. Полученный спаянный сборный узел имеет улучшенную устойчивость к коррозии.

**Пример 8: Li-содержащий флюс с легкоплавким основным флюсом**

Нанесенный основной флюс представляет собой Nocolok<sup>®</sup> LM (в котором LM обозначает «легкоплавкий»). Этот флюс имеется в продаже на рынке от фирмы Solvay Fluor GmbH, Ганновер, Германия. Основной флюс содержит около 40%  $\text{K}_2\text{AlF}_5$  по весу (рассчитано на основе потери (LOH) кристаллизационной воды из  $\text{K}_2\text{AlF}_5\text{H}_2\text{O}$ ).

Модифицированный флюс: 11 частей основного флюса механически смешивают с 1 частью  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ . С использованием модифицированного флюса, проводят твердую пайку уголковых испытательных образцов ( $2,5 \times 2,5 \text{ см}^2$ ) с флюсовой нагрузкой  $8 \text{ г/м}^2$  с использованием модифицированного флюса.

Спаянные образцы помещают в 20 мл деминерализованной воды (испытание вымачиванием).

Через 15 дней погружения (резервуары открывали примерно ежедневно для обеспечения кислородного обмена) найдено, что водная фаза сборного узла, спаянного с помощью модифицированного флюса, остается прозрачной. Образцы, спаянные обычным составом Nocolok<sup>®</sup> LM, показывают помутнение от осажденного материала, указывающее на коррозию.

**Пример 9: получение in situ дисперсии модифицированного флюса**

В перемешиваемую воду помещают связующее средство и LiF. К перемешиваемой дисперсии затем добавляют флюс, который состоит из  $\text{KAlF}_4$  и  $\text{K}_2\text{AlF}_5$ , в котором весовое соотношение  $\text{KAlF}_4$  и  $\text{K}_2\text{AlF}_5$  составляет 4:1. Этот флюс имеется в продаже на рынке как Nocolok<sup>®</sup> Flux от фирмы Solvay Fluor GmbH, Ганновер, Германия. Флюс добавляют в количестве 100 г на 2,5 г LiF.

Полученную дисперсию напыляют на алюминиевые детали. Затем детали собирают, помещают в печь для твердой пайки, нагревают до температуры около  $610^\circ\text{C}$  и тем самым спаивают.

**Пример 10: получение in situ дисперсии модифицированного флюса с высоким содержанием LiF**

Повторяют пример 9. На этот раз 30 г флюса добавляют на 2,5 г LiF. Концентрация LiF в дисперсии является соответственно гораздо более высокой, чем в примере 10. Детали спаивают, но некоторое количество LiF остается непрореагировавшим в паяльном остатке.

**Пример 11: Испытания вымачиванием**

Детали, спаянные с использованием модифицированного флюса, состоящего из  $\text{KAlF}_4$  (77,6% по весу),  $\text{K}_2\text{AlF}_5$  (19,4% по весу) и  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  (3% по весу), находятся в контакте с водой в течение 10 дней. По-видимому, часть остатка плавильного флюса вымывается и образует осадок. Анализ жидкости и осадка от образцов, спаянных с использованием Li-модифицированного флюса и продукта Nocolok<sup>®</sup>, флюса, состоящего из около 80% по весу  $\text{KAlF}_4$  и около 20% по весу  $\text{K}_2\text{AlF}_5$ , будет выявлять, что количество выщелоченного F в 5 раз выше или даже больше для образца, спаянного с

использованием Nocolok<sup>®</sup>, количество  $K^+$  является значительно более высоким (в диапазоне 100% или даже более), и содержание  $Al^{3+}$  является примерно в 6 раз более высоким, или даже больше. Если флюс наносится мокрым способом (погружением соединяемых алюминиевых деталей в суспензию флюса в изопропанол), эффект становится еще более заметным, чем если флюсы наносят сухим способом. В особенности примечательно то, что для модифицированного флюса не найдено  $Zn^{2+}$ , тогда как в случае Nocolok<sup>®</sup> катионы Zn могут быть идентифицированы в более низком диапазоне значений  $млн^{-1}$ .

#### Формула изобретения

1. Модифицированный флюс для пайки алюминия или алюминиевых сплавов твердым припоем, содержащий основной флюс, который включает  $K_2AlF_5$  или прекурсор, образующий  $K_2AlF_5$ , во время пайки, и Li-соль в количестве, соответствующем значению от 80% до 120% количества, которое стехиометрически необходимо для превращения всего  $K_2AlF_5$  в  $K_2LiAlF_6$  во время пайки.

2. Модифицированный флюс по п.1, в котором основной флюс выбран из группы, состоящей из  $K_2AlF_5$ , смесей  $KAlF_4$  и  $K_2AlF_5$ , флюсов, включающих  $KAlF_4$  и  $K_2AlF_5$ , которые включают катионы цезия,  $K_2SiF_6$  и их смесей.

3. Модифицированный флюс по п.1, в котором Li-соль выбрана из группы, состоящей из LiF и  $Li_3AlF_6$ .

4. Модифицированный флюс по п.1, который содержит  $K_3AlF_6$  в количестве, равном или меньшем чем 2% по весу.

5. Модифицированный флюс по п.1, в котором молярное соотношение Li-соли и  $K_2AlF_5$ , присутствующего во флюсе или образовавшегося из прекурсора во время твердой пайки, составляет от 0,8:1 до 1,2:1 для Li-солей типа LiA, от 0,4:1 до 0,6:1 для Li-солей типа  $Li_2B$  и от 0,25:1 до 0,4:1 для Li-солей типа  $Li_3C$ , причем A означает анион одноосновной кислоты, B означает анион двухосновной кислоты, и C означает анион трехосновной кислоты, за исключением аниона  $AlF_6^{-3}$ .

6. Модифицированный флюс по п.1, включающий,  $Li_3AlF_6$  в качестве Li-соли, в котором молярное соотношение  $Li_3AlF_6$  и  $K_2AlF_5$ , присутствующего в флюсе или образуемого из прекурсора во время твердой пайки, составляет от 0,2:1 до 0,3:1.

7. Модифицированный флюс по п.1, который содержит  $K_2AlF_5$  и который содержит от 10,5 г до 15,5 г LiF или от 16,2 г до 24,3 г  $Li_3AlF_6$  на 100 г  $K_2AlF_5$ .

8. Модифицированный флюс по п.7, который содержит от 11,7 г до 14,3 г LiF или от 18,2 г до 22,3 г  $Li_3AlF_6$  на 100 г  $K_2AlF_5$ .

9. Флюсовая композиция для пайки алюминия или алюминиевых сплавов твердым припоем, содержащая модифицированный флюс по любому из пп.1-8, и по меньшей мере одну добавку, выбранную из группы, состоящей из кремния, растворителей, связующих средств, загустителей, стабилизаторов суспензий, противопенных добавок, поверхностно-активных веществ и тиксотропных агентов.

10. Деталь из алюминия или алюминиевых сплавов, предназначенная для пайки твердым припоем, покрытая, по меньшей мере, частично модифицированным флюсом по любому из пп.1-8 или флюсовой композицией по п.9.

11. Способ пайки деталей, изготовленных из алюминия или алюминиевых сплавов, твердым припоем, в котором по меньшей мере одну из спаиваемых деталей покрывают модифицированным флюсом по любому из пп.1-8 или флюсовой композицией по п.9, и нагревают детали до температуры, достаточной для осуществления пайки деталей.

5 12. Спаянная деталь из алюминия или алюминиевых сплавов, полученная пайкой твердым припоем с использованием модифицированного флюса по любому из пп.1-8 или флюсовой композиции по п.9.

13. Способ пайки деталей из алюминия или алюминиевых сплавов твердым припоем, в котором модифицированный флюс, включающий  $K_2AlF_5$ , или прекурсор, образующий  $K_2AlF_5$ , во время процесса пайки, и соль лития с низкой растворимостью в воде, диспергируют по отдельности друг от друга в носителе, выбранном из воды и смесей воды и органического растворителя, с образованием дисперсии модифицированного флюса, содержащей основной флюс и соль лития в количестве, которое соответствует значению от 80% до 120% количества, которое стехиометрически необходимо для превращения всего  $K_2AlF_5$  в  $K_2LiAlF_6$  во время пайки, по меньшей мере, частично покрывают упомянутой дисперсией, по меньшей мере, одну деталь и проводят пайку твердым припоем.

14. Способ по п.13, в котором соль лития выбирают из группы, состоящей из  $LiF$  и  $Li_3AlF_6$ .

15. Способ по п.14, в котором флюс выбирают из флюсов, включающих или состоящих из  $K_2AlF_5$ ,  $K_2AlF_5 \cdot H_2O$ , их смесей, и  $K_2AlF_5$  и/или  $K_2AlF_5 \cdot H_2O$ , смешанных с  $KAlF_4$ .

16. Способ по п.13, в котором флюс наносят в форме флюсовой композиции, которая дополнительно включает модифицированный флюс и добавку.

17. Способ по п.16, в котором добавка представляет собой флюсовую добавку, выбранную из группы, состоящей из растворителей, связующих средств, загустителей, стабилизаторов суспензий, противопенных добавок, поверхностно-активных веществ и тиксотропных агентов.

18. Способ по п.13, в котором количество добавляемой соли лития является таким, что содержание  $Li^+$  в дисперсии, в расчете на сухой вес, является равным или большим чем 0,1% по весу и равным или меньшим чем 4,6% по весу.

35

40

45