[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200380105872.4

[51] Int. Cl.
B23K 35/00 (2006.01)
B23K 35/02 (2006.01)
B23K 35/28 (2006.01)
C25D 5/44 (2006.01)
B32B 15/01 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 1 月 25 日

[11] 公开号 CN 1726112A

[22] 申请日 2003.12.9
[21] 申请号 200380105872.4
[30] 优先权
[32] 2002.12.13 [33] EP [31] 02027898.2
[86] 国际申请 PCT/EP2003/014020 2003.12.9
[87] 国际公布 WO2004/054750 英 2004.7.1
[85] 进入国家阶段日期 2005.6.13
[71] 申请人 克里斯铝轧制品有限公司
地址 德国科布伦茨
[72] 发明人 A·J·维特布鲁德
J·H·O·J·维基恩比尔格
[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 蔡胜有

权利要求书 3 页 说明书 9 页

[54] 发明名称

具有包覆层和铁合金涂层的硬钎焊薄板产品及其制造方法

[57] 摘要

公开了一种硬钎焊薄板产品，该产品包括金属板芯，该板芯至少一侧上的含硅量为 4 至 14wt% 的铝硬钎焊合金的包覆层，并进一步包括在该包覆层的至少一个外表面上的铁－X 合金的涂层，其中 X 是选自锡，锌，锰，和铜的一种或多种，以便该包覆层和其外部的所有层形成硬钎焊操作的填充金属并且其组成具有 Fe：X 的摩尔比在 10：(0.3 至 6) 的范围内的条件。 本发明还涉及制造这种硬钎焊产品的方法，和包含至少一个由这种硬钎焊产品制成的元件的硬钎焊组件。

1. 硬钎焊薄板产品，包括：金属板芯，所述板芯至少一侧上的含硅量为 4 至 14wt%的铝硬钎焊合金的包覆层，并进一步包括在所述包覆层的至少一个外表面上的铁-X 合金的涂层，其中 X 是选自锡，锌，锰，和铜的一种或多种，以致该包覆层和其外部的所有层形成硬钎焊操作的填充金属而且其组成中 Fe:X 的摩尔比在 10:(0.3 至 6)的范围内。

2. 根据权利要求 1 的硬钎焊薄板产品，其中通过镀覆方法，优选通过电镀方法形成该含铁-X 合金的层。

3. 根据权利要求 1 的硬钎焊薄板产品，其中通过 PVD 方法形成该含铁-X 合金的层。

4. 根据权利要求 1 的硬钎焊薄板产品，其中通过热喷涂方法形成该含铁-X 合金的层。

5. 根据权利要求 1 至 4 任何一个的硬钎焊薄板产品，其中在所述包覆层的外表面和铁-X 合金层之间存在含铁或铁合金的层，该层优选通过电镀方法形成。

6. 根据权利要求 5 的硬钎焊薄板产品，其中在所述包覆层的所述外表面与所述含铁或铁合金的层之间存在作为结合层的层。

7. 根据权利要求 5 的硬钎焊薄板产品，其中在所述包覆层的所述外表面与所述含铁或铁合金的层之间存在含锌或锡的层作为结合层。

8. 根据权利要求 1 至 7 任何一个的硬钎焊薄板产品，其中在所述包覆层的所述外表面与铁-X 合金层之间存在作为结合层的层。

9. 根据权利要求 1 至 7 任何一个的硬钎焊薄板产品，其中在所述包覆层的所述外表面与铁-X 合金层之间存在含锌或锡的层作为结合层。

10. 根据权利要求 6 至 9 任何一个的硬钎焊薄板产品，其中所述结合层具有不大于 0.5 微米的厚度，优选具有不大于 0.3 微米的厚度。

11. 根据权利要求1至10任何一个的硬钎焊薄板产品，其中Fe-X合金的施用层具有最多1.8微米的厚度，且优选具有至多1.0微米的厚度。

12. 根据权利要求1至11任何一个的硬钎焊薄板产品，其中Fe-X合金的施用层包含80wt%或更多的铁，且优选包含90wt%或更多的铁。

13. 根据权利要求1至12任何一个的硬钎焊薄板产品，其中金属板芯（1）包括选自铝合金，钢，渗铝钢，不锈钢，镀覆或涂覆不锈钢，青铜，黄铜，镍，镍合金，钛，或镀覆或涂覆钛中的一种。

14. 根据权利要求1至12任何一个的硬钎焊薄板产品，其中该金属板芯由铝合金制成，且优选为选自AA3xxx，或AA5xxx，或AA6xxx系列的铝合金。

15. 根据权利要求1至14任何一个的硬钎焊薄板产品，其中将含硅量为4至14wt%的包覆层和其外部的所有层合在一起构成硬钎焊操作的填充金属并且具有如下的组成，该组成至少包括：

Si，其范围是5至14wt%，

Fe，其范围是0.15至8wt%，

X，其范围是0.01至7wt%，且其中X是选自Sn，Zn， Mn，和Cu的一种或多种，

Sn，如果不作为X存在，其范围是0.0至0.3wt%，

Zn，如果不作为X存在，其范围是0.0至0.3wt%，

Mn，如果不作为X存在，其范围是0.0至0.3wt%，

Cu，如果不作为X存在，其范围是0.0至0.3wt%，

可选的Bi，Sb，In，和Pb中的一种或多种，其中：

Bi的范围是0.0至0.3wt%，

Sb的范围是0.0至0.3wt%，

In的范围是0.0至0.3wt%，

Pb的范围是0.0至0.3wt%，

Ti，其范围是0.0至0.1wt%，

Sr，其范围是0.0至0.1wt%，

Mg，其范围是 0.0 至 5wt%，

余量是铝和不可避免的杂质，

并且具有 Fe:X 的摩尔比在 10:(0.3 至 6)的范围内，且优选在 10:(0.5 至<5)范围内的条件。

16. 根据权利要求 1 至 15 任何一个的硬钎焊薄板产品的制造方法，该方法包括如下步骤：(a)提供具有金属板芯的硬钎焊薄板产品，该板芯至少一侧上具有含硅量为 4 至 14wt%的铝硬钎焊合金的包覆层，(b)预处理该包覆合金的外表面，和(c)向该含包覆合金的预处理外表面的外表面上涂覆金属层，所述金属层包含铁-X 合金，其中 X 是选自锡，锌，锰，和铜中的一种或多种。

17. 根据权利要求 16 的方法，其中在步骤(b)期间通过施用结合层对该包覆层的外表面进行预处理。

18. 根据权利要求 16 或 17 的方法，其中在步骤(b)期间通过施用锌或锡的结合层对该包覆层的外表面进行预处理。

19. 根据权利要求 16 至 18 任何一个的方法，其中在施用所述的结合层之后，并在施用含铁-X 合金的金属层之前，优选通过镀覆施用含 85wt%以上铁的层。

20. 根据权利要求 16 至 19 任何一个的方法，其中通过镀覆向该包覆合金的预处理外表面的外表面上涂覆金属层。

21. 根据权利要求 16 至 19 任何一个的方法，其中通过 PVD 向该包覆合金的预处理外表面的外表面上涂覆金属层。

22. 通过硬钎焊连接的元件的组件，至少一个所述元件是根据权利要求 1 至 15 任何一个的硬钎焊薄板产品或者通过根据权利要求 16 至 21 任何一个的方法得到的产品。

23. 根据权利要求 22 的组件，其中在真空或者在惰性气氛中在没有硬钎焊剂材料的情况下硬钎焊该组件。

具有包覆层和铁合金涂层的硬钎焊薄板产品及其制造方法

发明领域

本发明涉及硬钎焊薄板产品，该产品包含金属板芯，该板芯至少一侧上具有由含硅量为 4 至 14wt%的铝合金制成的铝包覆层，以及另外的金属层，其中将铝包覆层和其外部的所有层一起形成硬钎焊操作的填充金属。本发明还涉及制造这种硬钎焊产品的方法，和包含至少一个由这种硬钎焊产品制成的元件的硬钎焊组件。

相关技术描述

可以通过许多种硬钎焊和焊接工艺将例如铝和铝合金的金属连接。根据定义，硬钎焊使用的填充金属或合金的液相线高于 450℃并且低于基体金属的固相线。通过填充金属的熔点来区分硬钎焊与焊接：焊料在 450℃以下熔化。焊接工艺不在本发明的领域之内。

硬钎焊薄板产品在换热器和其它类似设备中得到了广泛的应用。传统的铝硬钎焊薄板产品具有典型为铝业协会（“AA”）3xxx 系列铝合金的板芯或基板，在该板芯的至少一个表面上具有铝包覆层，该铝包覆层是由含硅量为 4 至 14wt%，且优选为 7 至 14wt%的 AA4xxx 系列合金制成。可以通过本领域内的许多已知方法将该铝包覆层结合至芯层或基底合金，例如通过轧制结合，包覆，爆炸包覆，热喷涂成形或半连续或连续铸造工艺。

保护气氛硬钎焊（“CAB”）和真空硬钎焊（“VB”）是用于工业规模铝硬钎焊的两种主要工艺。工业真空硬钎焊自 1950 年代已经使用，而 CAB 是在引入 NOCOLOK（商标）硬钎焊剂之后在 1980 年代早期得到普及。真空硬钎焊基本上是不连续的工艺并且对材料的洁净度具有高的要求。氧化铝层的破坏主要是由来自于包覆合金的镁的蒸发而引起的。合适设备的资金投入相对较高。

与 VB 相比，CAB 在硬钎焊之前需要附加的工艺步骤，因为必须在

硬钎焊之前涂覆硬钎焊剂。用于硬钎焊铝合金的硬钎焊剂通常由碱土金属的氯化物和氟化物的混合物组成，有时候包含氟化铝或冰晶石。CAB 基本上是连续工艺，其中如果使用合适的硬钎焊剂，可以制造大量硬钎焊组件。该硬钎焊剂在硬钎焊温度下可溶解氧化物层从而允许包覆合金适当流动。当使用 NOCOLOK 焊剂材料时，在涂覆焊剂之前需要对该表面进行彻底的清洁。为得到良好的硬钎焊结果，必须将该硬钎焊剂涂覆在硬钎焊组件的整个表面上。对于某些类型的组件由于其设计会引起困难。例如，由于蒸发器型换热器具有大的内表面，由于不易进入内部所以会出现问题。为得到良好的硬钎焊结果，焊剂必须在硬钎焊之前附着在铝的表面。然而，该硬钎焊剂在干燥之后容易由于小的机械振动而脱落。在硬钎焊循环期间，会产生腐蚀性烟雾例如 HF。这对炉子所用材料的抗腐蚀性提出了高的要求。

理想地，应当存在可用于 CAB 但不具有已知硬钎焊剂应用的要求和缺点的材料。可以将这种材料提供给硬钎焊组件制造厂而且该材料在形成该组装部件之后易于直接使用。无需进行另外的硬钎焊剂处理。目前，工业规模上使用的只有一种无焊剂硬钎焊工艺。用于这个工艺的材料可以是例如由 AA3xxx 系列板芯合金制成并用 AA4xxx 系列合金包覆其一侧或两侧的标准硬钎焊薄板。在可以使用该硬钎焊薄板之前，必须对表面进行改性，以使自然产生的氧化铝层不会在硬钎焊循环期间产生干扰。获得良好硬钎焊的方法是在该包覆合金的表面上沉积特定量的镍。如果使用恰当，镍会与下面的铝发生据推测为放热的反应。

从 US-A-3,970,237，US-A-4,028,200，US-A-4,164,454 每一个中可以了解到铝硬钎焊薄板在碱性溶液中镀镍的工艺。根据这些文献，结合铅沉积镍或钴或它们的组合。铅的加入是用来提高硬钎焊循环期间铝包覆合金的润湿性。这些镀覆工艺的重要特征是镍优选沉积在铝包覆合金的硅颗粒上。为了得到用于硬钎焊的足够的镍，该铝包覆合金的表面应包含相对大数量的硅颗粒来充当镍沉积的核心。据认为为了获得足够的成核点，应当在酸洗之前通过化学和/或机械预处理将一部分其中嵌有硅颗粒的铝除去。据认为这是获得足够的硅覆盖以充当

硬钎焊或包覆合金的镀覆作用的核的必要条件。在显微尺度上，硬钎焊薄板的含硅包覆层的表面被镍-铅球粒覆盖。然而，使用铅在硬钎焊薄板上制造适当的镍和/或钴层具有几个缺点。使用铅来制造产品例如汽车产品是不受欢迎的，而且据展望在不久的将来甚至可能禁止含铅产品或通过一个或多个包含铅或铅基元件的中间处理步骤生产的产品。

J.N. Mooij 等人在国际申请 WO-00/71784 中公开了一种硬钎焊薄板产品，该薄板产品中优选通过镀覆在 AlSi 合金包覆层和镍层之间提供非常薄且包含锌或锡的结合层以便提高镍镀层的结合。通过加入铋来代替镍层中加入的铅同时仍可维持该硬钎焊薄板产品优异的硬钎焊特性。

具有含镍层的已知硬钎焊薄板产品的缺点是在依照 ASTM G-85 的 SWAAT-测试中硬钎焊产品具有有限的腐蚀寿命。如果具有 AA3003 系列的板芯合金，无穿孔腐蚀寿命典型在 4 至 6 天的范围内，从而限制了该硬钎焊产品可能引起关注的应用。然而对于硬钎焊产品中已知的镀镍硬钎焊薄板的几种应用，这种相对短的腐蚀寿命没有害处。对于在其它物件，换热器如散热器和冷凝器中使用的硬钎焊产品，则认为良好的抗腐蚀性是重要的性质。根据 A.J. Wittebrood 等人的国际申请 WO-02/060639（这里全部引用该专利作为参考文献），通过添加选定的合金化元素，特别是添加指定量的锡可显著提高镀 Ni 硬钎焊薄板产品的腐蚀性能。

发明内容

本发明的一个目的是提供适用于硬钎焊操作，理想为无焊剂 CAB 硬钎焊操作的硬钎焊薄板产品，且其中当依照 ASTM G-85 的 SWAAT 试验进行测试时，该硬钎焊薄板产品与镀 Ni 硬钎焊薄板产品相比具有改良的硬钎焊后抗腐蚀性。

本发明的另一个目的是提供制造该硬钎焊薄板产品的方法。

本发明涉及硬钎焊薄板产品，该产品包括金属板芯，该板芯至少一侧上的含硅量为 4 至 14wt%的铝硬钎焊合金的包覆层，且进一步包

含在该包覆层的至少一个外表面上的铁-X合金的镀层，其中X是选自锡，锌，锰，和铜的一种或多种，以便该包覆层和其外部的所有层形成硬钎焊操作的填充金属并且其组成具有 Fe:X 的摩尔比在 10:(0.3至6)的范围内的条件。本发明还涉及制造这种硬钎焊产品的方法，和包含至少一个由这种硬钎焊产品制成的元件的硬钎焊组件。

优选实施方案详述

根据本发明，一方面提供了一种硬钎焊薄板产品，其包括：金属板芯，该板芯至少一侧上的含硅量为4至14wt%，优选为7至14%的铝硬钎焊合金的包覆层，并进一步包括在该包覆层的至少一个外表面上的铁-X合金的镀层，其中X是选自锡，锌，锰，和铜的一种或多种，以致该包覆层和其外部的所有层形成硬钎焊操作的填充金属并且具有满足如下条件的组成：Fe:X的摩尔比在10:(0.3至6)的范围内，且优选在10:(0.5至<5)的范围内。

据发现镀覆的铁-X 合金在不存在硬钎焊剂材料例如已知的NOCOLOK 焊剂的情况下可以在硬钎焊期间引发放热反应。据认为只包含铁的上部层对氧化作用敏感。形成的表面铁氧化物可能对硬钎焊工艺和/或硬钎焊之前该硬钎焊薄板产品的任何成型操作产生不利影响。据发现Fe-X合金镀层会在空气中形成薄且稳定的表面氧化物膜。空气中的进一步氧化基本上只发生在约 300℃以上的温度，这大大高于硬钎焊操作之前的任何贮存或处理温度。对金属X进行选择以便在硬钎焊操作期间它可以帮助降低熔融填充金属的表面张力。金属X还可以改善硬钎焊产品的硬钎焊后腐蚀性能，特别是当其经受SWAAT环境的时候。在依照本发明的硬钎焊薄板产品中，且特别是那些具有AA3xxx系列板芯铝合金的产品中，依照 ASTM G-85 的硬钎焊后无穿孔 SWAAT腐蚀寿命超过21天，且在最好的实施例中超过了26天，相对于现有技术，包括与具有相同铝板芯合金产品的常规NOCOLOK硬钎焊相比，这是显著的提高。通过镀覆铁-锡合金得到了最好的结果。可以在受控气氛条件中在没有硬钎焊剂材料的情况下对该硬钎焊薄板产品进行无焊剂硬钎焊，然而仍可获得非常好的硬钎焊后腐蚀性能从而显著增加

该硬钎焊薄板产品的应用可能性。

可以使用多种电解质来实施 Fe-X 合金的镀覆，例如使用焦磷酸盐来镀覆 Fe-Sn 合金或 Fe-Sn-Bi 合金。

在一个硬钎焊薄板产品的实施方案中，通过电镀方法形成含铁-X 合金的层。然而，也可以使用其它技术，例如镀覆，热浸渍，热喷涂，化学气相沉积（“CVD”）和物理气相沉积（“PVD”）或其它用于从气相或蒸汽相沉积金属或金属合金的技术。

施用的 Fe-X 合金层具有至多 1.8μm，优选至多 1.0μm 的厚度。大于 1.8μm 的涂层厚度需要延长的镀覆处理时间，而且可能在随后的硬钎焊操作期间导致熔融填充金属起皱。这个含铁-X 层优选的最小厚度约为 0.03μm，更优选 0.10μm。

在该硬钎焊薄板产品的实施方案中，包覆层的外表面和铁-X 合金镀层之间存在含铁或铁合金的层，优选通过电镀的方法形成该含铁或铁合金的层。该层优选包含 80wt%或更多的铁，更优选 85wt%或更多的铁，还要优选 90wt%或更多的铁，且最优选 96wt%或更多的铁或者 98wt%或更多的铁。该施用的铁或铁合金层可确保填充金属中存在足够的未合金化铁以便在硬钎焊循环中引发据推测为放热的反应。与铁-X 合金层相比，该含铁或铁合金的层可以具有不同的组成，因为在铁或铁合金层中并非必须存在金属 X。

或者，在铁-X 合金层的顶部施用含铁或铁合金的层例如形成促进硬钎焊的双层。通过铁-X 合金层形成内层而通过铁或铁合金层形成外层。

此外，可以使用其它技术形成该含铁或铁合金的层，例如镀覆，热浸渍，热喷涂，CVD 和 PVD 的技术或其它用于从气相或蒸气相沉积金属或金属合金的技术。该施用的铁或铁合金层，例如 Fe 或 Fe-Bi 的层，可含有 80wt%或更多的铁，更优选 85wt%或更多的铁，还要优选 90wt%或更多的铁，且最优选 96wt%或更多的铁或者 98wt%或更多的铁，并具有至多 2.0μm 的厚度，优选至多 1.0μm 的的厚度，且最优选 0.05 至 0.5μm 范围的厚度。大于 2.0μm 的涂层厚度需要延长的镀覆处理

时间，而且可能在随后的硬钎焊操作期间导致熔融填充金属起皱。对于这个铁层或铁合金层优选的最小厚度约为 0.10μm。

基于环境的观点，每一个施用层例如铁或铁合金层和铁-X 合金镀层优选基本不含铅。

在一个实施方案中，每一个施用的层即铁或铁合金层和铁-X 的镀层基本上不含镍。此外，镍的存在会对硬钎焊产品的硬钎焊后腐蚀性能产生有害影响。另一个优点是，与镍盐相比用于镀液的铁盐相对廉价且无毒。

在一个实施方案中，依照本发明的硬钎焊薄板产品其特征进一步在于，AlSi 合金包覆层的外表面和含铁或铁合金的薄层之间的、或 AlSi 合金包覆层的外表面和铁-X 合金镀层之间的、优选包含锌或锡的可选薄层作为中间结合层。有了这个更优选为锌的中间结合层，可以在 AlSi 合金包覆层和含铁或铁合金的薄层之间形成非常有效的结合，该结合在硬钎焊产品随后的变形例如弯曲操作中保持有效。该中间结合层优选具有至多 0.5μm 的厚度，更优选为至多 0.3μm，且最优选 0.01 至 0.15μm 范围的厚度。在所得的最佳结果中，使用了约 20nm 至 30nm 的厚度。据发现该薄的结合层不会对依照本发明的产品的硬钎焊后腐蚀寿命产生有害影响。

为了形成该中间结合层，可以使用例如镀覆，电镀，热浸渍，热喷涂，CVD 和 PVD 的技术或其它用于从气相或蒸汽相沉积金属或金属合金的技术。

该金属板芯可以是钢，渗铝钢，不锈钢，镀覆或涂覆不锈钢，青铜，黄铜，镍，镍合金，钛，或镀覆或涂覆钛。

在硬钎焊薄板产品的一个实施方案中，该板芯是铝合金，且优选为选自 AA3xxx，或 AA5xxx，或 AA6xxx 系列的铝合金。

在一个实施方案中，每一个 AlSi 合金包覆层的厚度范围是整个硬钎焊产品总厚度的约 2 至 20%。典型的铝包覆层厚度范围是 40 至 80 微米。该铝制板芯的厚度典型为至多 5mm，更优选为 0.1 至 2mm。

在一个实施方案中将铝包覆层和其外部的所有层合在一起构成硬

钎焊操作的填充金属并且共同具有如下的组成，该组成至少包括：

Si，其范围是 5 至 14wt%。

Fe，其范围是 0.15 至 8wt%，优选 0.9 至 5wt%。

X，其范围是 0.01 至 7wt%，优选 0.35 至 2wt%，且其中 X 是选自 Sn，Zn， Mn，和 Cu 中的一种或多种。

Sn，如果不作为 X 存在，其范围是 0.0 至 0.3wt%，

Zn，如果不作为 X 存在，其范围是 0.0 至 0.3wt%，

Mn，如果不作为 X 存在，其范围是 0.0 至 0.3wt%，

Cu，如果不作为 X 存在，其范围是 0.0 至 0.3wt%，

可选的，Bi，Sb，In，和 Pb 中的一种或多种（Bi，Sb，In 和 Pb 的总量优选不大于 0.4%），且其中：

Bi 的范围是 0.0 至 0.3wt%，

Sb 的范围是 0.0 至 0.3wt%，

In 的范围是 0.0 至 0.3wt%，

Pb 的范围是 0.0 至 0.3wt%，

Ti，其范围是 0.0 至 0.1wt%，

Sr，其范围是 0.0 至 0.1wt%，

Mg，其范围是 0.0 至 5wt%，

余量是铝和不可避免的杂质，

并且具有 Fe:X 的摩尔比在 10:(0.3 至 6)的范围内，且优选在 10:(0.5 至<5)范围内的条件。

当 Fe:X 的摩尔比过低时，没有发现硬钎焊后腐蚀寿命的显著提高。据发现如果该摩尔比过高时，可硬钎焊性变得不足。根据环境的观点，优选在该填充金属中避免使用铅。

依照本发明，另一方面提供了制造硬钎焊薄板的方法，该方法包括如下步骤：(a)提供具有金属板芯的硬钎焊薄板产品，该板芯至少一侧上具有含硅量为 4 至 14wt%的铝硬钎焊合金的包覆层，(b)预处理该包覆合金的外表面，和(c)向该含包覆合金的预处理外表面的外表面上镀覆含铁-X 合金的金属层，其中 X 是选自锡，锌，锰，和铜中的一种

或多种。

根据本发明的这个方面，提供了制造镀覆铁-合金硬钎焊薄板产品的方法，例如铁-锡合金，正如所得产品的 SWAAT 试验中所测，与具有类似板芯和包覆层但却具有镍或镍合金镀层的产品相比，该铁-合金镀层可提高硬钎焊后腐蚀性能。与具有相同铝制芯合金和包覆合金而没有施用任何铁或镍层的产品的常规 NOCOLOK 硬钎焊相比，SWAAT 试验中所测的硬钎焊后腐蚀性能也较好。

在其中金属 X 是锡的实施方案中，已发现预硬钎焊条件下纯净的锡金属上部层对逐渐的氧化敏感，特别是在潮湿条件下。形成的表面氧化物可能对硬钎焊工艺产生不利影响。通过以铁-锡镀层的形式提供锡，基本上不再存在游离的锡从而避免了有害的锡逐渐的氧化的发生。据发现 Fe-Sn 合金镀层在空气中可形成薄且稳定的表面氧化物膜。空气中的进一步氧化基本上只发生约 320℃以上的温度下。

该铁或铁合金或铁-X 合金层与硬钎焊薄板产品的包覆层的附着相当好，但是可以通过对其上沉积了铁或铁合金或铁-X 合金层的包覆硬钎焊层的外表面进行适当的处理来进一步提高。该预处理包括初步的清洁步骤，其间从该表面上除去油脂，油，或磨光剂。可以通过多种方式完成该处理，其中可以通过蒸汽脱脂，溶剂清洗，或溶剂乳状液清洗实现。此外，可以使用轻度刻蚀。该初步清洗之后，应优选对该表面进行调整。可以成功使用多种方法，例如 J.N. Mooij 等人在国际申请 WO-01/88226 的第 9 页第 29 行至第 10 页第 21 行中提出的那些方法，这里全部引用该专利作为参考文献。J.N. Mooij 等人在国际申请 WO-02/086197 的第 1 页第 22 行至第 5 页第 23 行中提出了另一种有效方法，这里全部引用该专利作为参考文献。

在一个实施方案中，依照本发明的方法其特征进一步在于一种预处理，该预处理在 AlSi 合金层的外表面和含铁或铁合金或铁-X 合金的层之间沉积优选包含锌或锡的薄层作为中间结合层。有了这个中间结合层，可以在 AlSi 合金层和含铁或铁合金的薄层之间形成非常有效的结合，在该硬钎焊薄板产品随后的变形期间例如在弯曲操作中，该

结合仍保持有效。施用这个锌中间层的最适当的方法是通过直接镀覆或浸镀。该施用的中间结合层优选具有至多 0.5μm 的厚度，更优选为至多 0.3μm，且最优选 0.01 至 0.15μm 范围的厚度。在所得的最好结果中使用了约 30nm 的厚度。据认为大于 0.5μm 的涂层厚度不能进一步帮助提高该结合。

本发明进一步涉及铁-锡镀液的使用，该镀液在硬钎焊薄板产品上沉积含铁或锡的层以便用于硬钎焊操作，特别是用于无焊剂 CAB 操作。可以使用多种 Fe-Sn 合金镀液，例如在 8 至 11，优选 8 至 9 范围的 pH 下有效的焦磷酸盐电解质。其它情形是例如从氯化物-硫酸盐镀液中沉积 Fe-Sn 或 Sn-Fe 合金。

本发明进一步提供了通过硬钎焊连接的元件的组件，例如典型用于汽车应用的换热器，或燃料电池，典型为电化学燃料电池，其中至少一个元件是如上所述的硬钎焊薄板产品或通过上述方法得到的硬钎焊产品。优选在没有硬钎焊剂材料的情况下在惰性气氛（CAB）或在真空中进行该硬钎焊操作。

在一个实施方案中提供了硬钎焊组件，其中有待用硬钎焊连接的元件中至少一个是由上述的硬钎焊薄板产品制成或者通过上述依照本发明的方法制成，而且至少一个其它元件是由钢，渗铝钢，不锈钢，镀覆不锈钢或涂覆不锈钢，青铜，黄铜，镍，镍合金，钛，或镀覆钛或涂覆钛制成。

现在已全部描述了本发明，本领域的普通技术人员清楚可以在不背离这里所述的本发明的范围的情况下做出多种变化和修改。