

R U 2 5 3 7 0 5 2 C 2

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



(19) RU⁽¹¹⁾ 2 537 052⁽¹³⁾ C2

(51) МПК
B23K 35/00 (2006.01)
B23K 35/28 (2006.01)
B32B 15/01 (2006.01)
C22C 21/02 (2006.01)
F28F 21/08 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012115112/02, 17.09.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
17.09.2010

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
17.09.2009 SE 0950678-3;
09.04.2010 SE 1050352-2

(43) Дата публикации заявки: 27.10.2013 Бюл. № 30

(45) Опубликовано: 27.12.2014 Бюл. № 36

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2312020 C2, 10.12.2007. WO 2008/
155067 A1, 24.12.2008. EP 1306207 A1,
03.01.2007. WO 2007/084997 A2, 26.07.2007

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 17.04.2012

(86) Заявка РСТ:
SE 2010/050998 (17.09.2010)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2011/034496 (24.03.2011)

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

(54) АЛЮМИНИЕВЫЙ ЛИСТОВОЙ ПРИПОЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к листовому припою из многослойного алюминиевого сплава и может быть использовано при изготовлении теплообменников. Листовой припой из многослойного алюминиевого сплава, состоящий из: материала основного слоя, который на одной или двух сторонах имеет промежуточный слой, состоящий из Al-Si твердого припоя, расположенного между основным слоем и тонким покрывающим слоем поверх промежуточного слоя. При этом материал основного слоя и

(72) Автор(ы):
АБРАХАМССОН,Давид (SE),
ВЕСТЕРГОРД,Рикард (SE),
СТЕНКВИСТ,Торкел (SE)

(73) Патентообладатель(и):
ГРЕНГЕС СВИДЕН АБ,SE (SE)

R U 2 5 3 7 0 5 2 C 2



(51) Int. Cl.
B23K 35/00 (2006.01)
B23K 35/28 (2006.01)
B32B 15/01 (2006.01)
C22C 21/02 (2006.01)
F28F 21/08 (2006.01)

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2012115112/02, 17.09.2010

(24) Effective date for property rights:
17.09.2010

Priority:

(30) Convention priority:
17.09.2009 SE 0950678-3;
09.04.2010 SE 1050352-2

(43) Application published: 27.10.2013 Bull. № 30

(45) Date of publication: 27.12.2014 Bull. № 36

(85) Commencement of national phase: 17.04.2012

(86) PCT application:
SE 2010/050998 (17.09.2010)

(87) PCT publication:
WO 2011/034496 (24.03.2011)

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

(72) Inventor(s):
ABRAKhAMSSON,David (SE),
VESTERGORD,Rikard (SE),
STENKVIST,Torkel (SE)

(73) Proprietor(s):
GRENGES SVIDEN AB,SE (SE)

R U
2 5 3 7 0 5 2
C 2

(54) ALUMINIUM BRAZING SHEET

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy industry.

SUBSTANCE: invention relates to a brazing sheet of a laminated aluminium alloy and can be used in the manufacture of heat exchangers. The brazing sheet of the laminated aluminium alloy consisting of the material of the base layer, which on one or both sides has an intermediate layer composed of Al-Si brazing solder located between the base layer and a thin coating layer over the intermediate layer. And the material of the base layer and the coating layer has a higher melting point

than the Al-Si brazing solder. The coating layer comprises, in weight %: Bi 0.01-1.00, Mg ≤ 0.05, Mn ≤ 1.0, Cu ≤ 1.2, Fe ≤ 1.0, Si ≤ 4.0, Ti ≤ 0.1, Zn ≤ 6, Sn ≤ 0.1, In ≤ 0.1, unavoidable impurities ≤0.05, Al - the rest.

EFFECT: brazing sheet can be soldered in an inert or reducing atmosphere without the need to use the flux that provides the strength of the brazed joint.

24 cl, 1 tbl, 7 ex

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к улучшенному многослойному алюминиевому листовому припою, содержащему основной материал, покрытый твердым припоем как промежуточным слоем и наружным покрывающим слоем. Изобретение также 5 относится к теплообменнику, содержащему указанный улучшенный многослойный алюминиевый листовой припой.

Уровень техники

Настоящее изобретение относится к листовым материалам для соединения посредством твердой пайки алюминиевых материалов в инертной или восстановительной 10 газовой среде без необходимости применять флюс, для того чтобы разрушать, растворять или удалять поверхностный оксидный слой.

Серьезной задачей сегодня является изготовление материалов и компонентов для производства теплообменников как при низкой конечной стоимости, так и при насколько 15 возможно высоком качестве. Одной общепринятым технологией в производстве теплообменников является твердая пайка в контролируемой газовой среде, обычно состоящей из азота с настолько низким количеством оксидающих примесей, насколько возможно. Этот процесс известен как пайка в контролируемой атмосфере «САВ» и включает нанесение Al-K-F основанного флюса на соединяемые поверхности перед пайкой. Флюс разрушает или растворяет поверхностный оксидный слой наплавленного 20 металла, чтобы способствовать смачиванию между сстыкованными поверхностями и предотвращать образование новых оксидов в течение формирования соединения. Однако остатки флюса после пайки все более учитываются при повреждении теплообменника, поскольку они могут отсоединяться от спаянных алюминиевых 25 поверхностей и закупоривать внутренние каналы, тем самым препятствуя эффективному применению теплообменника. Также предполагается, что применение флюса в некоторых случаях приводит к коррозии и эрозии и приводит к меньшей годности изделий, а в некоторых крайних случаях преждевременной поломке изделия. Отдельно от чистой функциональной зависимости, относящейся к недостаткам использования 30 флюса, является тяжелым влияние флюса и флюсования, к примеру, на работающее окружение, стоимость, капиталовложения в устройства для пайки и их техобслуживание, энергию и свойства окружающей среды.

Чтобы иметь возможность изготавливать теплообменники, используя САВ без применения флюса, необходимо развитие новых материалов, чтобы сделать возможным образование паяных соединений без удаления оксидного слоя на поверхностях 35 алюминиевого сплава.

Все обозначения легирующих элементов и сплавов, используемые далее, ссылаются на обозначения Ассоциации Алюминиевых Стандартов и Данных, а также Регистрационных Записей в версии Алюминиевой Ассоциации от 2007 г.

Патент EP 1306207 B1 описывает алюминиевый твердый припой, подходящий для 40 пайки в инертном газе, без использования флюса. Это изобретение основано на многослойном листовом припое, где внешним материалом является тонкий покрывающий слой, покрывающий сплав, основанный на Al-Si, содержащий Mg от 0,1 до 0,5% массовой доли (далее % масс.) и Bi от 0,01 до 0,5% масс. и основного материала. В течение стадии нарастания температуры при цикле пайки промежуточный Al-Si слой 45 первым начинает плавиться и расширяться объемно, ломая тонкий покрывающий слой, что позволяет жидкому наплавленному металлу просочиться через изломы на поверхность листового припоя.

В WO 2008/155067A1 раскрыт похожий метод для пайки без флюса. Этот метод

отличается от вышеуказанного применением содержания магния в припойном сплаве в интервале от 0,01 до 0,09% масс. К тому же низкое содержание магния в материале среднего слоя (предпочтительно ниже чем 0,015% масс.) является необходимым для работы данного изобретения.

5 **Сущность изобретения**

Методы безфлюсовой пайки, доступные в предыдущем уровне техники, имеют ограничение, в котором они требуют наличия висмута в слое твердого припоя. Висмут по многим обстоятельствам рассматривается как примесь и может по этой причине образовать проблему при обработке отходов от производственного процесса. Также *10* есть желание улучшить процесс пайки.

Задачей настоящего изобретения является снабжение алюминиевым сплавом листового припоя, который может быть припаян в инертной или восстановительной атмосфере без необходимости применения флюса, что приводит к усилению паяного соединения, и которое дает возникновение более чистого отхода, т.е. является меньшим *15* бременем при обработке отходов.

Задача решена многослойным алюминиевым листовым припоеем по п.1 формулы изобретения. Варианты осуществления определены зависимыми пунктами формулы изобретения.

Повышаются требования, преимущественно в автомобильной промышленности,

20 относительно количества остатков флюса, которое позволено в теплообменной системе. Сложно и затратно применять маленькие и многократно повторяющиеся количества флюса на локализованных участках внутренних поверхностей теплообменника, чтобы многократно формировать внутренние соединения, и данное изобретение обеспечивает явное преимущество в этом аспекте производства теплообменника. С тех пор как *25* никакого флюса не представлено на внешней поверхности теплообменника, любые трудности в отделении остатка флюса, который может проникнуть, к примеру, в пассажирский салон автомобиля, исключены.

Также имеется чистый экономический эффект, доступный при пайке теплообменных единиц без применения флюса, так как это устраниет не только стоимость самого флюса, *30* но также укорачивает время подготовки нагревающей камеры, способствует снижению стоимости труда и освобождает производственное пространство на заводе, снижает требования к техобслуживанию устройств, обеспечивающих пайку, и снижает требования к поддержанию чистоты и порядка. Также важные выгоды доступны за счет работы в лучшей для людей окружающей среде, меньшего удаления твердых *35* отходов и водных отходов от системы для пайки, а также меньшего количества вредных парообразующих от процесса пайки сточных вод.

Листовой припой из алюминиевого сплава настоящего изобретения состоит из основного слоя на алюминиевой основе, покрытого на одной или обеих сторонах Al-Si припоеем твердого типа в качестве промежуточного слоя, где указанный *40* промежуточный слой является, в свою очередь, покрытым внешним слоем, состоящим из тонкого сплава на алюминиевой основе, свободного от магния с добавкой висмута. Температура перехода в жидкую фазу промежуточного Al-Si припойного сплава ниже, чем температура перехода в твердое состояние основного слоя и тонкого покрывающего слоя, что делает возможным для промежуточного припойного слоя разрушать *45* покрывающий слой в течение пайки вследствие своего объемного расширения, а также делает возможным просачивание разогретого заполняющего металла через покрывающий слой, увлажняя каждую противоположную поверхность и формируя соединение.

Изобретение далее описано как трехслойный листовой припой из алюминиевого

сплава, где пайка осуществляется на одной стороне листа. Однако изобретение может быть применено для создания паяных соединений на двух сторонах основного слоя, в случае чего листовой припой будет представлен пятью слоями. Он также может быть покрыт на одной стороне слоем алюминиевого сплава с меньшим потенциалом коррозии, 5 чем материал основного слоя. Также может быть помещен слой алюминиевого сплава, находящийся между основным и убыточным (припойным) слоем, чтобы обеспечить диффузионное препятствие для элементов сплава в основном и убыточном слое и таким образом понизить их взаимное перемешивание. В этом случае листовой припой будет содержать шесть или семь слоев, если диффузионные слои необходимы на одной или 10 двух сторонах сплава основного слоя.

Подробное описание настоящего изобретения

Настоящее изобретение обеспечивает изделие из алюминиевого сплава листового припоя, содержащее: основной слой материала, покрытого Al-Si сплавом, в качестве промежуточного слоя и тонкий покрывающий алюминиевый сплав, который содержит 15 Ві, для усиления выполнения пайки, где указанный материал основного слоя и покрывающий слой имеют более высокую температуру плавления, чем промежуточный твердый припой.

Температура перехода в жидкую фазу промежуточного Al-Si твердого припоя является меньшей, чем температура перехода в твердую фазу среднего слоя и тонкого 20 покрывающего слоя, что делает возможным для указанного промежуточного припойного слоя разрушать покрывающий слой в течение пайки вследствие объемного расширения, и что делает возможным просачивание наполняющего расплавленного металла через покрывающий слой и что формирует соединение с близко расположенными материалами в контакте с поверхностью указанного покрывающего слоя.

Указанный Al-Si твердый припой содержит от 0,01 до 5% масс. Mg, предпочтительно 25 0,05-2,5% масс. Mg. Наиболее предпочтительно содержание Mg в размере 0,1-2,0% масс., чтобы получить оптимальное отношение прочности твердого припоя и сплава среднего слоя, а также содержание Ві меньше чем 1,5% масс., предпочтительно меньше чем 0,5% масс. Ві и наиболее предпочтительно меньше чем 0,2% масс. Ві. Тонкий покрывающий 30 слой содержит 0,01-1,0% масс. Ві, более предпочтительно 0,05-0,7% масс. Ві. Наиболее предпочтительный твердый припой должен содержать 0,07-0,3% масс. Ві, чтобы получить хорошее спаивание и избежать излишних затрат.

Добавление висмута (Bi) в тонкий внешний слой согласно настоящему изобретению усиливает образование соединения, так что соединение формируется быстрее и имеет 35 больший размер. Наличие Ві в тонком покрывающем слое также снижает необходимость сплавлять большие количества Ві в промежуточном твердом припое, и в промежуточном твердом припое Ві может быть устранен полностью. Это обеспечивает экономию при использовании Ві и понижает количество Ві-содержащих отходов. Это также понижает риск межкристаллитной коррозии благодаря введению Ві в сплав основного слоя вдоль, 40 например, границ зерна и в процессе изготовления листового припоя, а также и в течение его пайки. Как дополнительное преимущество, литье этого сплава может быть произведено в простой маленькой печке, что понижает риск перекрестного загрязнения висмутом (Bi). Также важно сохранить низкое содержание Mg в тонком покрывающем слое, чтобы избежать роста оксидной пленки на поверхности в процессе нагревания 45 для пайки, предпочтительно ниже 0,05% масс. и наиболее предпочтительно вовсе отсутствие Mg в тонком покрывающем слое.

Количество Si в промежуточном Al-Si твердом припое может подбираться по желанию, чтобы удовлетворить конкретный процесс пайки, и обычно находится между

5 и 14% масс. Si, но предпочтительно находит применение 7-13% масс. Si, и даже более предпочтительно 10-12,5% масс. Si. Содержание Si в верхней части Si интервала обеспечит надлежащее состояние текучести расплавленного наполнителя даже после того, как покрывающий слой расплавится и таким образом понизит концентрацию Si в расплавленной фазе. Добавление Mg к Al-Si твердому припою имеет решающее значение для разрушения поверхностного оксидного слоя и обеспечивает смачивание противоположных сторон, так же как и добавление Bi в тонкий покрывающий слой дает лучшее исполнение твердой пайки.

Al-Si твердый припой таким образом содержит:

10 Si 5-14% масс., предпочтительно 7-13% масс., более предпочтительно 10-12,5% масс., Mg 0,01-5% масс., предпочтительно 0,05-2,5% масс., более предпочтительно 0,1-2,0% масс.,

Bi \leq 1,5% масс., предпочтительно 0,05-0,5% масс., наиболее предпочтительно 0,07-0,2% масс.,

15 Fe \leq 0,8% масс.,

Cu \leq 0,3% масс.,

Mn \leq 0,15% масс.,

Zn \leq 4% масс.,

Sn \leq 0,1% масс.,

20 In \leq 0,1% масс.,

Sr \leq 0,05% масс. и

неизбежные примеси - каждая в количестве, меньшем чем 0,05% масс., и общее содержание примеси меньше чем 0,2% масс., балансового содержания алюминия.

Zn, Sn и In понижают потенциал коррозии алюминиевых сплавов, Sr является сильным

25 модификатором для достижения малого размера зерна Si. Al-Si твердый припой также может быть свободным от Bi, тем самым общее содержание Bi в сплаве листового припоя также понизится.

Листовой припой настоящего изобретения может применяться с любым алюминиевым материалом основного слоя листового припоя. Подходящим материалом основного слоя может быть любой серийный сплав AA3xxx. В рамках настоящего изобретения с удивлением обнаружено, что образование соединения при твердой пайке работало хорошо даже с добавленным Mg в сплав основного слоя, что, в свою очередь, означает то, что материал основного слоя не нуждается в необходимости наличия низкого содержания Mg.

35 Таким образом, сплав основного слоя может содержать:

Mn 0,5-2,0% масс.,

Cu \leq 1,2% масс.,

Fe \leq 1,0% масс.,

Si \leq 1,0% масс.,

40 Ti \leq 0,2% масс.,

Mg \leq 2,5% масс., предпочтительно 0,03-2,0% масс.,

Zr, Cr, V и/или Sc \leq 0,2% масс. и

неизбежные примеси - каждая в количестве, меньшем чем 0,05% масс., и общее содержание примеси меньше чем 0,2% масс. балансового содержания алюминия.

45 Тонкий покрывающий слой состоит из алюминиевого сплава, имеющего точку плавления выше, чем точка плавления промежуточного Al-Si припойного металла, необходимо должен быть свободным от Mg во избежание формирования оксида магния на поверхности. Тонкому покрывающему слою вследствие этого предпочтительно

иметь содержание Mg ниже чем 0,05% масс. и более предпочтительно ниже чем 0,01% масс. Наиболее предпочтителен случай, при котором Mg в сплав специально не вводится вообще.

Химический состав тонкого покрывающего материала содержит:

5 Bi 0,01-1,0% масс., предпочтительно 0,05-0,7% масс. и более предпочтительно 0,07-0,5% масс.,

Mg \leq 0,05% масс., предпочтительно \leq 0,01% масс., более предпочтительно 0%,

Mn \leq 1,0% масс.,

Cu \leq 1,2% масс.,

10 Fe \leq 1,0% масс.,

Si \leq 4,0% масс., предпочтительно \leq 2% масс.,

Ti \leq 0,1% масс.,

Zn \leq 6% масс.,

Sn \leq 0,1% масс.,

15 In \leq 0,1% масс. и

неизбежные примеси - каждая в количестве, меньшем чем 0,05% масс., и общее содержание примеси меньше чем 0,2% масс. балансового содержания алюминия.

20 Zn, Sn и In могут быть включены для понижения потенциала коррозии сплава и чтобы помочь создать подходящий градиент потенциала коррозии после твердой пайки через всю толщину листа.

Согласно одному варианту осуществления, химический состав тонкого покрывающего материала содержит:

Bi 0,01-1,0% масс., предпочтительно 0,05-0,7% масс. и более предпочтительно 0,07-0,5% масс.,

25 Mg \leq 0,05% масс., предпочтительно \leq 0,01% масс., более предпочтительно 0%,

Mn \leq 1,0% масс.,

Cu \leq 1,2% масс.,

Fe \leq 1,0% масс.,

Si \leq 1,9% масс., предпочтительно \leq 1,65% масс., более предпочтительно \leq 1,4% масс.

30 и наиболее предпочтительно \leq 0,9% масс.,

Ti \leq 0,1% масс.,

Zn \leq 6% масс.,

Sn \leq 0,1% масс.,

In \leq 0,1% масс. и

35 неизбежные примеси - каждая в количестве, меньшем чем 0,05% масс., и общее содержание примеси меньше чем 0,2% масс., балансового содержания алюминия.

Количество Si 1,9% масс. или меньше в тонком покрывающем слое будет способствовать твердому состоянию покрывающего слоя, когда заполняющий слой расплавится, и таким образом также будет способствовать смачиванию и образованию 40 соединения. Чистый алюминий может содержать до 1,65% Si в твердом растворе без плавления при 577°C, т.е. когда плавятся нормальные САВ заполняющие сплавы.

Наличие Fe, Mn и других элементов, которые могут вступать в реакцию с Si и формировать интерметаллические соединения, будет понижать количество Si в твердом растворе и может таким образом повышать допустимый уровень Si в покрывающем 45 слое до 1,9% до тех пор, пока достигается желаемый эффект.

Снабжением промежуточного Al-Si слоями твердого припоя и покрывающими слоями на двух сторонах основного слоя листовой припой может быть эффективно спаян с двух сторон.

Общая толщина алюминиевого листового припоя колеблется между 0,04 и 4 мм, что является подходящим для изготовления теплообменников. Толщина тонкого покрывающего слоя относительно общей толщины многослойного листового припоя предпочтительно равна 0,1-10%, с тем чтобы обеспечить эффективное предотвращение 5 образования оксида на поверхности листового припоя и к тому же легко ломаться в процессе напайки. Толщина покрывающего слоя может быть между 0,4 и 160 мкм. Промежуточный слой предпочтительно имеет толщину от 3 до 30% относительно всей 10 толщины многослойного листового припоя. Толщина тонкого покрытия выбирается такой, чтобы Mg и Bi не имели времени диффундировать сквозь покрывающий слой к внешней поверхности в процессе этой пайки, тем самым минимизируя риск в отношении 15 оксидирования и ухудшения смачивания. Толщина тонкого покрывающего слоя по отношению к промежуточному слою твердого припоя находится между 1 и 40%, более предпочтительно между 1 и 30%, наиболее предпочтительно между 10 и 30%.

Подходящий температурный интервал, при котором осуществляется твердая пайка, 15 находится в пределах от 560°C до 615°C и предпочтительно 570°C-610°C.

Изобретение дополнительно обеспечивает теплообменник, содержащий листовой припой из алюминиевого сплава, как описано выше.

Изготовление листового припоя

Каждый из вышеописанных сплавов может быть отлит, используя непрерывное 20 литье в кристаллизатор (DC) или непрерывное двухвалковое литье или непрерывное литье в конвейерной разливочной машине. Выбор технологии литья решается на основе технологических, экономических и из соображений функциональных возможностей. Сплав основного слоя отливается как листовая заготовка с использованием DC 25 литейного маршрута, тогда как промежуточный слой и внешний тонкий слой отливаются с использованием DC литья или непрерывных технологий литья.

Отливку слоя твердого припоя и отливку для сплава внешней поверхности очищают и затем нагревают в печи до температуры между 350 и 550°C, а продолжительность при выдержке температуры прогрева варьируется от 0 до 20 часов. Далее оба сплава подвергают горячей прокатке до получения желаемой толщины и режут до подходящих 30 размеров. Пластины твердого припоя затем кладут на очищенную поверхность отливки основного слоя, а пластину тонкого внешнего слоя кладут затем на поверхность пластины твердого припоя. Оба сплава получаются роликовой сваркой по шву вдоль 35 двух противоположных сторон посредством сварки MIG для создания управляемой литой упаковки, которая помещается в печь предварительного нагрева. Упаковка прогревается до температуры 350 и 550°C, и продолжительность температуры прогрева 40 варьируется от 0 до 20 часов. После этого плакированная упаковка подвергается горячей прокатке, холодной прокатке до конечного размера, вальцовке для улучшенной плоскости и резке до поставочной ширины. Промежуточная и конечная температурные обработки выполняются, если являются необходимыми, для более легкого производства и нужной структуры поставляемого металла.

Примеры

Все сплавы были отлиты с применением лабораторного литейного оборудования в так называемые блочные формы, выпускающие слябы малых форм длиной 150 мм, шириной 90 мм и толщиной 20 мм. Химические составы сплавов, протестированных 45 на паяемость, можно увидеть в таблице 1.

Каждый сляб был очищен, нагрет от комнатной температуры до 450°C в течение 8 часов, выдержан при 450°C в течение 2 часов и охлажден на воздухе комнатной температуры. Затем материалы были прокатаны до подходящей толщины и подвержены

мягкому отжигу между проходами, когда было необходимо облегчить прокатку. Таким образом, материалы основного, промежуточного и внешнего слоев были объединены для создания трехслойных плакированных упаковок, в которых слои были прикреплены друг к другу посредством холодной прокатки. Материалы были прокатаны в холодном состоянии до толщины от 0,4 мм, что обеспечило одностороннее покрытие 8% промежуточным слоем и 2% внешним слоем, с промежуточными мягкими термообработками в случае необходимости обеспечения легкой прокатки и дающими конечную термообработку до твердости после отпуска H24, чтобы обеспечить крупный размер перекристаллизованных зерен в основном слое в течение последующей 5 процедуры пайки. Вместо смягчающего отжига можно осуществить рабочие термообработки, например H12, H14 или H112, чтобы получить крупные 10 перекристаллизованные зерна.

Пайка была произведена в стеклоплавильной печи лаборатории в примерно 3 дм³ камере для пайки. Печь продувалась в процессе всего цикла пайки струей азота с низким 15 отношением - 10 стандартных литров в минуту. Цикл пайки был - линейный нагрев от комнатной температуры до 600°C в течение 10 минут, 3-минутная выдержка при 600°C с последующим охлаждением на воздухе до комнатной температуры. Образцом установки был простой уголок на образце для испытания, где плакированные материалы 20 использовались как образец для испытания, а не плакированный материал AA3003 размером 0,5 мм использовался как уголок. Вся пайка была произведена без флюса.

| Таблица 1 | | | | | | | | |
|--|-----------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Химические составы в % масс. подвергаемых испытанию сплавов на основе оптического эмиссионного спектрометрного анализа расплавленного вещества | | | | | | | | |
| | Тип слоя | Si | Fe | Cu | Mn | Mg | Zr | Bi |
| 25 | A основа | 0,52 | 0,52 | 0,12 | 0,96 | 0,58 | <0,01 | <0,01 |
| | B основа | 0,57 | 0,24 | 0,13 | 0,89 | 2,51 | <0,01 | <0,01 |
| | C основа | 0,63 | 0,56 | 0,14 | 1,17 | 0,49 | <0,01 | <0,01 |
| | D основа | 0,05 | 0,18 | 0,8 | 1,71 | <0,01 | 0,13 | <0,01 |
| | E основа | 0,05 | 0,2 | 0,28 | 1,3 | 0,22 | <0,01 | <0,01 |
| | F основа | 0,53 | 0,39 | 0,12 | 1,11 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| 30 | G ППП* | 11,8 | 0,13 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| | H ППП* | 12,1 | 0,14 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | 0,05 |
| | I ППП* | 11,7 | 0,14 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | 0,11 |
| | J ППП* | 11,6 | 0,14 | <0,01 | <0,01 | 0,10 | <0,01 | 0,11 |
| | K ППП* | 11,8 | 0,13 | <0,01 | <0,01 | 0,06 | <0,01 | <0,01 |
| | L ППП* | 11,9 | 0,14 | <0,01 | <0,01 | 0,05 | <0,01 | 0,05 |
| 35 | M ППП* | 11,8 | 0,14 | <0,01 | <0,01 | 0,09 | <0,01 | 0,06 |
| | N ППП* | 11,9 | 0,13 | <0,01 | <0,01 | 0,09 | <0,01 | <0,01 |
| | O ППП* | 11,6 | 0,09 | <0,01 | <0,01 | 1,0 | <0,01 | 0,1 |
| | P ППП* | 11,8 | 0,20 | <0,01 | 0,02 | 4,25 | <0,01 | 0,1 |
| | Q ППП* | 12,1 | 0,18 | <0,01 | 0,02 | 2,35 | <0,01 | 0,1 |
| 40 | R Внешний | 0,04 | 0,16 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| | S Внешний | 0,04 | 0,15 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | 0,1 |
| | T Внешний | 0,04 | 0,15 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | 0,2 |
| | U Внешний | 0,04 | 0,15 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | 0,3 |
| | V Внешний | 0,04 | 0,15 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | 0,4 |

ППП* - Промежуточное плакированное покрытие

45 Примеры выше были исследованы визуальным рассмотрением соединений пайки, и ниже дан примерный выбор некоторых результатов. Все образцы, принадлежащие изобретению, дали приемлемые соединения пайки и быстрое образование контакта.

| | Комментарий | Основа | ППП | Покрывающий слой | Результат |
|----|--|--------|-----|------------------|--|
| 5 | Пример 1 (сравнительный) Стандартный тип плакированного листа без покрывающего слоя | D | G | - | Никакого образования пайки не произошло между покрытым образцом и непокрытым уголком в процессе пайки |
| | Пример 2 (сравнительный) Образец сделан в соответствии с уровнем техники, описанным в WO 2008/155067 A1 | F | M | R | Образование соединения произошло между покрытым образцом и непокрытым уголком в процессе пайки |
| | Пример 3(сравнительный) Образец сделан в соответствии с уровнем техники, описанным в EP 1306207 B1 | F | O | R | Образование соединения произошло между покрытым образцом и непокрытым уголком в процессе пайки |
| 10 | Пример 4 | F | M | S | Соединение между покрытым образцом и непокрытым уголком в процессе пайки образовалось быстрее и увеличилось до большего размера, чем в сравнительном примере 2 |
| | Пример 5 | F | O | S | Соединение между покрытым образцом и непокрытым уголком в процессе пайки образовалось быстрее и увеличилось до большего размера, чем в сравнительном примере 3 |
| 15 | Пример 6 | E | N | U | Образование соединения между покрытым образцом и непокрытым уголком в процессе пайки, несмотря на отсутствие висмута в промежуточном пайном покрытии |
| | Пример 7 | D | N | T | Образование соединения между покрытым образцом и непокрытым уголком в процессе пайки, несмотря на отсутствие висмута в промежуточном пайном покрытии |

В примерах 4 и 5 образование соединения происходит между плакированным образцом и неплакированным уголком в процессе пайки. Соединение образуется быстрее и растет до немного большего размера, чем в сравнительных примерах 2 и 3. Это объясняется наличием Ві во внешнем слое согласно изобретению.

В примерах 6 и 7 образование соединения происходит между плакированным образцом и неплакированным уголком в процессе пайки, несмотря на отсутствие Ві в промежуточном плакированном покрытии. Это объясняется наличием Ві во внешнем слое согласно изобретению.

30

Формула изобретения

1. Листовой припой из многослойного алюминиевого сплава, состоящий из материала основного слоя, который на одной или обеих сторонах имеет промежуточный слой, состоящий из Al-Si твердого припоя, расположенного между основным слоем и тонким покрывающим слоем поверх промежуточного слоя, причем указанный материал основного слоя и покрывающего слоя имеет более высокую температуру плавления, чем Al-Si слой твердого припоя, причем покрывающий слой состоит из, мас.%:

Bi 0,01-1,00,

Mg ≤0,05, предпочтительно ≤0,01, наиболее предпочтительно 0,

40

Mn ≤1,0,

Cu ≤1,2,

Fe ≤1,0,

Si ≤4,0, предпочтительно ≤2,0,

Ti ≤0,1,

45

Zn ≤6, Sn ≤0,1, In ≤0,1 и

неизбежные примеси в количествах, меньших 0,05, а также общее содержание примесей меньше чем 0,2,

алюминий - остальное.

2. Листовой припой из алюминиевого сплава по п.1, в котором покрывающий слой

содержит Ві в количестве 0,05-0,7 мас.%.

3. Листовой припой из алюминиевого сплава по п.1, в котором покрывающий слой содержит Ві в количестве 0,07-0,5 мас.%.

4. Листовой припой из алюминиевого сплава по любому из пп.1-3, в котором

5 покрывающий слой содержит Si в количестве $\leq 1,9$ мас.%, предпочтительно $\leq 1,65$ мас.%, более предпочтительно $\leq 1,4$ мас.% и наиболее предпочтительно $\leq 0,9$ мас.%.

5. Листовой припой из алюминиевого сплава по любому из пп.1-3, в котором Al-Si твердый припой состоит из, мас.%:

Si 5-14, предпочтительно 7-13, более предпочтительно 10-12,5,

10 Mg 0,01-5, предпочтительно 0,05-2,5, более предпочтительно 0,1-2,0,

Bi $\leq 1,5$, предпочтительно 0,05-0,5, более предпочтительно 0,07-0,3,

Fe $\leq 0,8$,

Cu $\leq 0,3$,

Mn $\leq 0,15$,

15 Zn $\leq 4,0$,

Sn $\leq 0,1$,

In $\leq 0,1$,

Sr $\leq 0,05$ и

неизбежные примеси - каждая в количестве, меньшем чем 0,05, и общее содержание

20 примеси меньше чем 0,2,

алюминий - остальное.

6. Листовой припой из алюминиевого сплава по любому из пп.1-3, в котором Al-Si твердый припой не содержит Ві.

7. Листовой припой из алюминиевого сплава по любому из пп.1-3, в котором основной

25 слой состоит из, мас.%:

Mn 0,5-2,0,

Cu $\leq 1,2$,

Fe $\leq 1,0$,

Si $\leq 1,0$,

30 Ti $\leq 0,2$,

Mg $\leq 2,5$, предпочтительно 0,03-2,0,

Zr, Cr, V и/или Sc в общем $\leq 0,2$, и

неизбежные примеси - каждая в количестве, меньшем чем 0,05, и общее содержание примеси меньше чем 0,2,

35 алюминий - остальное.

8. Листовой припой из алюминиевого сплава по любому из пп.1-3, в котором промежуточный слой и покрывающий слой присутствует на обеих сторонах основного слоя.

9. Листовой припой из алюминиевого сплава по любому из пп.1-3, в котором

40 покрывающий слой имеет толщину между 0,4 и 160 мкм.

10. Листовой припой из алюминиевого сплава по любому из пп.1-3, в котором общая толщина алюминиевого листового припоя находится между 0,04 и 4 мм.

11. Листовой припой из алюминиевого сплава по любому из пп.1-3, в котором толщина тонкого покрывающего слоя относительно промежуточного слоя находится 45 между 1 и 40%, более предпочтительно между 1 и 30%, наиболее предпочтительно между 10 и 30%.

12. Листовой припой из алюминиевого сплава по любому из пп.1-3, в котором толщина промежуточного слоя по отношению к толщине алюминиевого листового

припоя равна 3-30%.

13. Листовой припой из алюминиевого сплава по п.4, в котором Al-Si твердый припой состоит из, мас.%:

Si 5-14, предпочтительно 7-13, более предпочтительно 10-12,5,
⁵ Mg 0,01-5, предпочтительно 0,05-2,5, более предпочтительно 0,1-2,0,
 Bi ≤1,5, предпочтительно 0,05-0,5, более предпочтительно 0,07-0,3,
 Fe ≤0,8,
 Cu ≤0,3,
 Mn ≤0,15,
¹⁰ Zn ≤4,0,
 Sn ≤0,1,
 In ≤0,1,
 Sr ≤0,05 и

неизбежные примеси - каждая в количестве, меньшем чем 0,05, и общее содержание примеси меньше чем 0,2,
¹⁵ алюминий - остальное.

14. Листовой припой из алюминиевого сплава по п.4, в котором Al-Si твердый припой не содержит Bi.

15. Листовой припой из алюминиевого сплава по п.4, в котором основной слой состоит из, мас.%:

Mn 0,5-2,0,
 Cu ≤1,2,
 Fe ≤1,0,
 Si ≤1,0,
²⁵ Ti ≤0,2,
 Mg ≤2,5, предпочтительно 0,03-2,0,
 Zr, Cr, V и/или Sc в общем ≤0,2 и

неизбежные примеси - каждая в количестве, меньшем чем 0,05, и общее содержание примеси меньше чем 0,2,
³⁰ алюминий - остальное.

16. Листовой припой из алюминиевого сплава по п.5, в котором основной слой состоит из, мас.%:

Mn 0,5-2,0,
 Cu ≤1,2,
³⁵ Fe ≤1,0,
 Si ≤1,0,
 Ti ≤0,2,
 Mg ≤2,5, предпочтительно 0,03-2,0,
 Zr, Cr, V и/или Sc в общем ≤0,2 и

неизбежные примеси - каждая в количестве, меньшем чем 0,05, и общее содержание примеси меньше чем 0,2,
⁴⁰ алюминий - остальное.

17. Листовой припой из алюминиевого сплава по п.4, в котором толщина тонкого покрывающего слоя относительно промежуточного слоя находится между 1 и 40%,
⁴⁵ более предпочтительно между 1 и 30%, наиболее предпочтительно между 10 и 30%.

18. Листовой припой из алюминиевого сплава по п.5, в котором толщина тонкого покрывающего слоя относительно промежуточного слоя находится между 1 и 40%,
 более предпочтительно между 1 и 30%, наиболее предпочтительно между 10 и 30%.

19. Листовой припой из алюминиевого сплава по п.4, в котором толщина промежуточного слоя по отношению к толщине алюминиевого листового припоя равна 3-30%.

20. Листовой припой из алюминиевого сплава по п.5, в котором толщина промежуточного слоя по отношению к толщине алюминиевого листового припоя равна 3-30%.

21. Листовой припой из алюминиевого сплава по п.6, в котором основной слой состоит из, мас.%:

Mn 0,5-2,0,

10 Cu \leq 1,2,

Fe \leq 1,0,

Si \leq 1,0,

Ti \leq 0,2,

Mg \leq 2,5, предпочтительно 0,03-2,0,

15 Zr, Cr, V и/или Sc в общем \leq 0,2 и

неизбежные примеси - каждая в количестве, меньшем чем 0,05, и общее содержание примеси меньше чем 0,2,

алюминий - остальное.

22. Листовой припой из алюминиевого сплава по п.6, в котором толщина тонкого покрывающего слоя относительно промежуточного слоя находится между 1 и 40%, более предпочтительно между 1 и 30%, наиболее предпочтительно между 10 и 30%.

23. Листовой припой из алюминиевого сплава по п.6, в котором толщина промежуточного слоя по отношению к толщине алюминиевого листового припоя равна 3-30%.

25 24. Теплообменник, содержащий листовой припой из многослойного алюминиевого сплава по любому из пп.1-23.

30

35

40

45