

B23K 35/363 (2006.01)
F28F 19/06 (2006.01)
F28F 21/08 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 2018-44
(22) Přihlášeno: 04.03.2016
(30) Právo přednosti: 06.07.2015 JP 2015-135414
(40) Zveřejněno: 04.04.2018
(Věstník č. 14/2018)
(47) Uděleno: 23.11.2022
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: 04.01.2023
(Věstník č. 1/2023)
(86) PCT číslo: PCT/JP2016/056750
(87) PCT číslo zveřejnění: WO 2017/006580

(56) Relevantní dokumenty:
JP 2014083570 A; JP 2012024788 A; JP 2001293593 A; WO 2013043054 A1; JP 2013107104 A.

(73) Majitel patentu:
Harima Chemicals, Inc., 675-0019 Hyogo, JP
(72) Původce:
Atsuhiko Ogura, 675-0019 Hyogo, JP
Tomoaki Akazawa, 675-0019 Hyogo, JP
Kazuyuki Okazaki, 323-8678 Tochigi, JP
Yohei Ikawa, 323-8678 Tochigi, JP
(74) Zástupce:
PATENTSERVIS Praha a.s., Na Podkovce 281/10,
147 00 Praha 4, Podolí

(54) Název vynálezu:
**Kompozice pro pájení natvrdo, trubka
výměníku tepla a výměník tepla**
(57) Anotace:
Kompozice pro pájení natvrdo, zahrnující tavidlo, prášek
kovového Zn, (met)akrylátovou pryskyřici a organické
rozpouštědlo, přičemž organické rozpouštědlo zahrnuje
následující složky (A1), (A2) a (A3), přičemž: (A1)
jednosytný alkohol mající 1 až 5 atomů uhlíku, (A2)
jednosytný alkohol mající 6 až 8 atomů uhlíku, a (A3)
vícesytný alkohol mající 3 nebo méně atomů uhlíku,
které jsou vázány vazbou uhlík-uhlík, spočívá v tom, že
hmotnostní poměr (A1)/(A2) složek (A1) a (A2) je v
rozsahu od 0,25 do 4, a hmotnostní poměr (A1)/(A3)
složek (A1) a (A3) je v rozsahu od 0,2 do 4.

Kompozice pro pájení natvrdo, trubka výměníku tepla a výměník tepla

Oblast techniky

5

Jedno provedení předmětného vynálezu se týká kompozice pro pájení natvrdo mající vynikající produktivitu a aplikační stabilitu.

10

Dosavadní stav techniky

Běžně se používají členy zhotovené z hliníku nebo slitin hliníku, například pro automobilní hliníkové výměníky tepla představované výparníkem, kondenzátorem a podobně, které jsou určeny k namontování ve vozidlech. V době pájení natvrdo se používají tyto členy, tavidla pro pájení natvrdo nebo směsi (kompozice pro pájení natvrdo) z tavidla, plnidel pro pájení natvrdo (kovů) a pryskyřičná pojiva. Tato tavidla nebo směsi se aplikují pro dávky pro pájení natvrdo a potom se provádějí procesy sestavování a ohřívání, aby se provedla činnost pájení natvrdo.

Krycí vrstva, zhotovená ze Zn (zinku), je vytvořena na povrchu trubky výměníku tepla, která je použita ve výměníku tepla, aby se zlepšila odolnost vůči korozi. Taková krycí vrstva je vytvořena použitím tavidla obsahujícího Zn nebo práškový Zn jako plnidel při pájení natvrdo, avšak Zn má významně větší specifickou hmotnost, takže když je kompozice pro pájení natvrdo obsahující práškové Zn skladována, tak si práškové Zn sedají dolů. To způsobuje rozdíl v koncentraci mezi prášky se Zn, takže se nezdaří rovnoměrné nanášení kompozice pro pájení natvrdo na povrch trubky výměníku tepla.

Aby se tento problém vyřešil, navrhuje například patentový dokument 1, nevodné zinkové tavidlo jako nátěr obsahující tavidlo, který zahrnuje fluorid zinečnatý, (meta)akrylovou pryskyřici, alkoholové rozpouštědlo a nejméně jedno činidlo proti usazování, vybrané ze skupiny sestávající se z alifatických polyolů majících 3 až 6 atomů uhlíku, oligomerů alifatických polyolů majících 2 až 3 atomy uhlíku, monoestery mající 3 až 7 atomů uhlíku, zahrnující alifatické polyoly a alifatické karboxylové kyseliny a polymery alifatické polyoly mající hmotnostní průměrnou molekulovou hmotnost 1000 nebo méně.

Jelikož vodu neobsahující nátěr, obsahující zinkové tavidlo, který je popsán v patentovém dokumentu 1, je schopen inhibovat výskyt sedimentu, jako jsou tavidlo nebo prášky kovu, má vynikající stabilitu při skladování.

Takový vodu neobsahující, zinkové tavidlo obsahující nátěr však potřebuje fixovat tavidlo a prášky kovu poté, co jsou naneseny na povrch členu, a tudíž vodu neobsahující zinkové tavidlo obsahující nátěr by měl být uchováván po určitou dobu při teplotě v rozsahu, ve které se rozpouštědlo odpařuje, což vede k nižší produktivitě. Aby se zlepšila produktivita, vyžaduje se zlepšit suchost kompozice pro pájení natvrdo, a navíc, aby se vytvářela rovnoměrná Zn krycí vrstva, vyžaduje se rovnoměrnější nanášení kompozice pro pájení natvrdo (aplikační stabilita).

45

Dokument z předchozího stavu techniky

Patentový dokument: Japonská zveřejněná patentová přihláška JP 2013107104.

50

Podstata vynálezu

Problémy, které má vynález vyřešit

Problémem podle jednoho provedení předmětného vynálezu je poskytnout kompozici pro pájení natvrdo, mající vynikající produktivitu a aplikační stabilitu.

55

Prostředky pro řešení těchto problémů

5 Kompozice pro pájení natvrdo podle jednoho provedení předmětného vynálezu obsahuje tavidlo, prášek kovového Zn, (met)akrylátovou pryskyřici a organické rozpouštědlo, ve kterém organické rozpouštědlo obsahuje:

- (A1) jednosytný alkohol mající 1 až 5 atomů uhlíku,
- (A2) jednosytný alkohol mající 6 až 8 atomů uhlíku, a
- 10 (A3) vícesytný alkohol mající 3 nebo méně atomů uhlíku, které jsou vázány vazbou uhlík-uhlík.

Trubka výměníku tepla podle jednoho provedení předmětného vynálezu zahrnuje těleso trubky a krycí vrstvu vytvořenou z výše zmíněné kompozice pro pájení natvrdo na vnějším povrchu tělesa trubky.

15 Výměník tepla podle jednoho provedení předmětného vynálezu zahrnuje výše zmíněnou trubku výměníku tepla.

Účinek vynálezu

20 Kompozice pro pájení natvrdo podle jednoho provedení předmětného vynálezu má vynikající produktivitu a aplikační stabilitu. Když se tudíž kompozice pro pájení natvrdo podle jednoho provedení předmětného vynálezu používá například jako surovina krycí vrstvy vytvořené v trubce výměníku tepla, tak trubka výměníku tepla může být účinně vyráběna a dá se vytvořit
25 rovnoměrná krycí vrstva.

Příklady uskutečnění vynálezu

30 Kompozice pro pájení natvrdo podle jednoho provedení předmětného vynálezu obsahuje tavidlo, prášek kovového Zn, (met)akrylátovou pryskyřici, a organické rozpouštědlo. Každá z těchto složek bude níže popsána podrobněji. Jak se to zde uvádí, "(met)akrylátový" znamená "akrylátový" nebo "metakrylátový" a "(met)akrylátový" znamená "akrylátový" nebo "metakrylátový".

35 Tavidlo

40 Tavidlo obsažené v kompozici pro pájení natvrdo podle jednoho provedení předmětného vynálezu se používá pro odstranění tenkých vrstev oxidů. K příkladům tavidel patří fluorohlinitan draselný, fluorid draselný, fluorid hlinitý, fluorid litný, fluorid sodný, komplex fluorohlinitanu draselného a cézia (tavidlo typu s nereaktivním céziem), fluorohlinitan cézia (tavidlo typu s nereaktivním céziem), fluorozinečnan draselný (tavidlo s reaktivním substituovaným zinkem) a fluorozinečnan cézia (tavidlo s reaktivním substituovaným zinkem).

45 Tavidlo je obsaženo v kompozici pro pájení natvrdo v poměru v rozsahu přednostně od 5 do 32 % hmotn., přednostněji od 10 do 30 % hmotn. V případě, kdy je tavidlo obsaženo v tomto poměru, se dá účinně odstranit tenká vrstva oxidů. Tavidlo se dá použít samotné nebo jako kombinace dvou nebo více druhů.

50 Prášek kovového Zn

55 Prášek kovového Zn, obsažený v kompozici pro pájení natvrdo podle jednoho provedení předmětného vynálezu je roztaven ohříváním během pájení natvrdo, takže se vytvoří difuzní vrstva ze Zn na povrchu, na kterém je prášek nanesen. Výsledkem je vylepšená odolnost vůči korozi. Prášek kovového Zn není nijak konkrétně omezen, a například se používá prášek

kovového Zn, který má průměrnou velikost částic v rozsahu od 2 do 5 μm , přednostně od 3 do 4 μm . Průměrná velikost částic se měří za použití například "analyzátoru velikosti částic typu používajícího laserovou difrakci laserového záření, jako je analyzátor MT3000II", vyrobeného firmou Nikkiso Co., Ltd.

5

Prášek kovového Zn je obsažen v kompozici pro pájení natvrdo v poměru v rozsahu od přednostně 5 do 32 % hmotn., přednostněji od 10 do 30 % hmotn. V případě, kdy je prášek kovového Zn obsažen v tomto poměru, vytváří se snadno difuzní vrstva ze Zn, která má rovnoměrnou a dostačující tloušťku, která umožňuje další zlepšení odolnosti vůči korozi.

10

(Met)akrylátová pryskyřice

(Met)akrylátová pryskyřice obsažená v kompozici pro pájení natvrdo podle jednoho provedení předmětného vynálezu slouží jako pojivo a je použita pro rovnoměrné ulpívání kompozice.

15

(Met)akrylátová pryskyřice je polymer vyrobený polymerováním (met)akrylových sloučenin, jako je kyselina akrylová, kyselina metakrylová a (met)akrylát.

Příklady (met)akrylátu, zahrnují:

20

metyl(met)akrylát, etyl(met)akrylát; hydroxyetyl(met)akrylát, butyl(met)akrylát, 2-etylhexyl(met)akrylát, 2,2-dimetyllauryl(met)akrylát, 2,3-dimetyllauryl(met)akrylát, 2,2-dimetylstearyl(met)akrylát, 2,3-dimetylstearyl(met)akrylát, izolauryl(met)akrylát, izomyristyl(met)akrylát, izostearyl(met)akrylát a izobehenyl(met)akrylát.

25

(Met)akrylátovou pryskyřici může být homopolymer (met)akrylové sloučeniny nebo kopolymer zahrnující dva nebo více druhů (met)akrylových sloučenin. Alternativně to může být kopolymer zahrnující (met)akrylovou sloučeninu a jiný monomer, který je kopolymerovatelný s (met)akrylovou sloučeninou. Příklady jiného monomeru zahrnují akrylamid a styren. Tento jiný monomer je nastaven na méně než 50 % molárních v monomerní složce tvořící kopolymer.

30

Hmotnostní průměrná molekulová hmotnost (met)akrylové pryskyřice není konkrétně omezena, a je v rozsahu přednostně 10 000 až 600 000, přednostněji 50 000 až 500 000. Hmotnostní průměrná molekulová hmotnost je hodnota konvertovaná na základě polystyrenu gelovou permeační chromatografií. Hmotnostní průměrná molekulová hmotnost (met)akrylátové pryskyřice může být nastavena náležitě seřízením přimíchávaného množství radikálového polymeračního iniciátoru nebo přenašením řetězce.

35

(Met)akrylátová pryskyřice má hodnotu kyselosti (metoda měření: je v souladu s JIS K 2501) přednostně 0 až 65 mg KOH/g, přednostněji 15 až 40 mg KOH/g, aniž by šlo o omezení jen na tyto hodnoty. Hodnota kyselosti je tudíž dána například obsahem akrylové kyseliny, metakrylové kyseliny nebo podobně.

40

Způsob syntetizování (met)akrylátové pryskyřice není konkrétně omezen a používá se nějaký známý způsob. Například může být monomerní složka tvořící (met)akrylátovou pryskyřici podrobena radikálové polymeraci používající rozpouštědlo, iniciátor polymerace, přenašeč řetězců, nebo podobně. Iniciátor polymerace použitý pro radikálovou polymeraci není konkrétně omezen, je-li to sloučenina, která se rozkládá, a přitom vytváří radikály. Příklady iniciátoru polymerace zahrnují iniciátory typu azo a iniciátory typu peroxidu. V případě používání rozpouštědla se může použít například nejméně jedno z organických rozpouštědel, která budou popsána níže. Použití organického rozpouštědla, které bude popsáno níže umožňuje takové organické rozpouštědlo, aby bylo použito tak jak je, bez odstraňování rozpouštědla.

50

(Met)akrylátová pryskyřice je v kompozici pro pájení natvrdo obsažena v poměru v rozsahu od přednostně 0,5 do 15 % hmotn., přednostněji od 3 do 10 % hmotn. V případě, kdy je (met)akrylátová pryskyřice obsažena v tomto poměru, může kompozice pro pájení natvrdo

55

ulpívat rovnoměrněji. (Met)akrylové pryskyřice mohou být použity samotné nebo v kombinaci dvou nebo více druhů.

Organické rozpouštědlo

5

Organické rozpouštědlo, obsažené v kompozici pro pájení natvrdo podle jednoho provedení předmětného vynálezu obsahuje následující složky (A1), (A2) a (A3), přičemž:

- (A1) jednosytný alkohol mající 1 až 5 atomů uhlíku,
 10 (A2) jednosytný alkohol mající 6 až 8 atomů uhlíku, a
 (A3) vícesytný alkohol mající 3 nebo méně atomů uhlíku, které jsou vázány vazbou uhlík – uhlík.

Mezi organickými rozpouštědly se složka (A1) používá s ohledem na suchost a kompatibilitu
 15 s jinými složkami. To znamená, že je-li v kompozici pro pájení natvrdo obsažena složka (A1), která má relativně nízkou teplotu varu, tak má organické rozpouštědlo tendenci odpařovat se, a tím zlepšovat suchost. Navíc k alkoholům jsou organická rozpouštědla mající nízkou teplotu varu, dostupná, ale taková organická rozpouštědla mají špatnou kompatibilitu s jinými komponentami. Organická rozpouštědla, mající nadměrně nízké teploty varu, dále zhoršují
 20 aplikační stabilitu a produktivitu, protože se nadměrně rychle odpařují.

Specifické příklady složky (A1) zahrnují metylalkohol, etylalkohol, *n*-propylalkohol, isopropylalkohol, *n*-butylalkohol, isobutylalkohol, sekundární butylalkohol, terciální butylalkohol, 3-metoxy-1-butanol, etylenglykolmonometyléter (metylcellosolve),
 25 etylenglykolmonoetyléter (etylcellosolve), diethylenglykolmetyléter (methylcarbitol), propylenglykolmonometyléter a propylenglykolmonoetyléter. Z nich se upřednostňuje jednosytný alkohol mající 5 atomů uhlíku, více se upřednostňuje 3-metoxy-1-butanol.

Složka (A1) je v kompozici pro pájení natvrdo obsažena v poměru v rozsahu přednostně od 1 do
 30 83,5 % hmotn. Složky (A1) mohou být použity samotné nebo v kombinaci dvou nebo více druhů.

Mezi organickými rozpouštědly se složka (A2) používá za účelem zajištění rovnoměrnosti po nanesení. Specifické příklady složky (A2) zahrnují:
 etylenglykolmonobutyléter (butylcellosolve), diethylenglykoetyléter (etyl carbitol),
 35 diethylenglykolbutyléter (butyl carbitol), propylenglykolmonobutyléter, dipropylenglykolmonometyléter, dipropylenglykolmonoetyléter a 3-metoxy-3-metyl-1-butanol.

Z nich se upřednostňuje 3-metoxy-3-metyl-1-butanol.

Složka (A2) je v kompozici pro pájení natvrdo obsažena v poměru v rozsahu přednostně od 1 do
 40 83,5 % hmotn. Složky (A2) se mohou používat samotné nebo v kombinaci dvou nebo více druhů.

Mezi organickými rozpouštědly se složka (A3) používá pro prevenci rozsazování prášku kovového Zn nebo podobně. Ve srovnání s případem použití vícesytného alkoholu, jiného, než je
 45 složka (A3) (např., hexylenglykol atd.), použití složky (A3) dokáže účinněji zabránit rozsazování práškového kovového Zn nebo podobně. Příklady složky (A3) zahrnují následující složky (A31) a (A32).

Složka (A31): Sloučenina mající 3 nebo méně atomů uhlíku a mající nejméně 2 hydroxylové skupiny ve své molekule.
 50

Složka (A32): Sloučenina, ve které je uhlovodíková jednotka, mající 3 nebo méně atomů uhlíku, vázaná ve větším počtu přes heteroatom (atom kyslíku apod.) a mající nejméně 2 hydroxylové skupiny ve své molekule.

55

Specifické příklady složky (A31) zahrnují etylenglykol, propylenglykol, trimethylenglykol a glycerin. Specifické příklady složky (A32) zahrnují polyoly, ve kterých je vícekrát vázán buď oxyetylen, nebo oxypropylen, nebo oba, například diethylenglykol, triethylenglykol a dipropylenglykol.

5

Ze složek (A3) se upřednostňuje složka (A31), více se upřednostňuje propylenglykol. Složka (A3) je obsažena v kompozici pro pájení natvrdo v poměru v rozsahu přednostně od 5 do 20 % hmotn., přednostněji od 10 do 15 % hmotn.. Složky (A3) mohou být použity samostatně nebo v kombinaci dvou nebo více druhů.

10

V kompozici pro pájení natvrdo jsou jako organické rozpouštědlo obsaženy podle jednoho provedení předmětného vynálezu složky (A1), (A2) a (A3), přičemž jejich poměr ve směsi není konkrétně omezen, pokud jsou obsaženy tyto tři složky. Například jsou obsaženy složky (A1) a (A2) v hmotnostním poměru (A1)/(A2) v rozsahu přednostně od 0,25 do 4 tak, aby to zvýšilo produktivitu a stabilitu při nanášení. Složky (A1) a (A3) mohou být navíc obsaženy v hmotnostním poměru (A1)/(A3) v rozsahu přednostně 0,2 až 4.

15

Kompozice pro pájení natvrdo

20

Kompozice pro pájení natvrdo podle jednoho provedení předmětného vynálezu je vyrobena smísením tavidla, prášku kovového Zn, (met)akrylové pryskyřice a organického rozpouštědla, popsaného výše, a homogenizováním této směsi. Způsoby smíchání a homogenizování nejsou nijak konkrétně vymezeny a složky se dají homogenizovat tak, aby byly rovnoměrně homogenizovány za použití nějaké známé metody.

25

Kompozice pro pájení natvrdo podle jednoho provedení předmětného vynálezu může případně obsahovat různá aditiva, pokud tím není zhoršen účinek kompozice pro pájení natvrdo podle jednoho provedení předmětného vynálezu. Příklady takového aditiva zahrnují antioxidanty (dibutylhydroxytoluen, atd.), inhibitory koroze (benzotriazol atd.), přísady proti pění (silikonový olej atd.), zahušťovadla (vosk, hydrogenovaný olej, amid mastné kyseliny, polyamid atd.), barviva a aminoalkoholy. Například, přidání zahušťovadla umožňuje další zlepšení stability při skladování, zlepšení vlastností co do sesedání, a funkčnost co do pájení natvrdo u kompozice pro pájení natvrdo.

30

35

Kompozice pro pájení natvrdo podle jednoho provedení předmětného vynálezu je připravována tak, aby měla koncentraci pevných látek v rozsahu například 15 až 85 % hmotn., přednostně 30 až 70 % hmotn., přednostněji 45 až 60 % hmotn. Koncentrace pevných látek se dá seřadit například použitým množstvím organického rozpouštědla. Kompozice pro pájení natvrdo podle jednoho provedení předmětného vynálezu se dále připravuje tak, aby měla viskozitu (při 25 °C) v rozsahu například 50 až 1000 mPa.s, přednostně 100 až 600 mPa.s, přičemž se zvažuje zpracovatelnost nebo podobně. Viskozita se měří za použití "viskozimetru typu E (100 ot/min/1°34' kužel)", jehož výrobcem je firma Toki Sangyo Co., Ltd.

40

Takto získaná kompozice pro pájení natvrdo podle jednoho provedení předmětného vynálezu má vynikající produktivitu a aplikační stabilitu, a tudíž když se používá kompozice pro pájení natvrdo, například jako surovina krycí vrstvy, vytvořené v trubce výměníku tepla, může být trubka výměníku tepla vyráběna efektivně a dá se vytvořit rovnoměrná krycí vrstva. Trubka výměníku tepla může mít kompozici pro pájení natvrdo podle jednoho provedení předmětného vynálezu, které je nanášena tak, aby například byla na vnějším povrchu tělesa trubky vytvořena krycí vrstva mající tloušťku 2 až 10 μm. Výměník tepla, zahrnující takovou trubku výměníku tepla, je vhodně upevněn například ve vozidlech, jako jsou automobily.

50

Příklady

55

Níže bude konkrétně popsáno jedno provedení předmětného vynálezu s tím, že budou

znázorněny příklady a srovnávací příklady, bez záměru omezovat možná provedení předmětného vynálezu jen na tyto příklady.

Příklad 1

5

Následující složky byly smíchány v následujících poměrech a směs byla dostatečně mícháním zhomogenizována, aby se vyrobila kompozice pro pájení natvrdo. Jako methakrylová pryskyřice byla použita pryskyřice odvozená od NHM-SW71-15MMB (vyráběné firmou Harima Chemicals, Inc.). Jako tavidlo bylo použito FL-7SS (vyráběné firmou Morita Chemical Industries Co., Ltd.).

10

Methakrylová pryskyřice: 8,9 % hmotn.

Tavidlo: 23,6 % hmotn.

Prášek kovového Zn: 23,6 % hmotn.

3-methoxy-3-metyl-1-butanol: 20,3 % hmotn.

15

3-methoxy-1-butanol: 8,6 % hmotn.

Propylenglykol: 15 % hmotn.

Příklady 2 až 16 a srovnávací příklady 1 až 5

20

Kompozice pro pájení natvrdo byla vyrobena stejným způsobem, jako v příkladu 1, kromě toho, že složky uvedené v tabulkách 1 a 2 byly smíchány v poměru uvedeném v tabulkách 1 a 2.

Vyhodnocení

25

Kompozice pro pájení natvrdo, získané v příkladech 1 až 16 a srovnávacích příkladech 1 až 5, byly vyhodnoceny co do

30

(1) aplikační stability,

(2) difuze Zn,

(3) produktivity a

(4) výkonnosti při pájení natvrdo.

Výsledky jsou znázorněny v tabulkách 1 a 2. V případě, kde žádný údaj z (1) až (4) nebyl vyhodnocen jako (-), bylo usouzeno, že kompozice pro pájení natvrdo měla vynikající účinek.

35

(1) Stabilita po nanesení

40

Kompozice pro pájení natvrdo byla nanášena na vnější povrch tělesa trubky (délka kolem 10 cm) u trubky výměníku tepla a potom usušena. Po usušení byla na přesných váhách zvážena hmotnost (W_i) tělesa trubky, kde byla vytvořena krycí vrstva. Potom byla krycí vrstva odstraněna s pomocí acetonu a byla zvážena hmotnost (W_o) tělesa trubky po odstranění krycí vrstvy. Potom byla stanovena plocha (A_i) povrchu tělesa trubky, na kterém byla předtím vrstva, a bylo vypočteno nanášené množství sušiny (g/m^2) za použití následujícího vzorce (I). Takto získaný rozdíl mezi množstvím nanášené sušiny a požadovaným množstvím sušiny (vypočtené množství nanášené sušiny) byl stanoven a vyhodnocen na základě následujícího kritéria.

45

$$\text{Usušené nanášené množství (g/m}^2\text{)} = (W_i - W_o) / A_i \quad (I)$$

50

++: Rozdíl mezi žádoucím usušeným množstvím po nanesení a skutečným usušeným množstvím po nanesení byl menší než $\pm 0,5 \text{ g/m}^2$ a bylo možné kontinuální řízení nanášení.

+: Rozdíl mezi žádoucím usušeným množstvím po nanesení a skutečným usušeným množstvím po nanesení byl menší než $\pm 1,0 \text{ g/m}^2$ a bylo možné kontinuální řízení nanášení.

-: Rozdíl mezi žádoucím usušeným množstvím po nanesení a skutečným usušeným množstvím po nanesení byl $\pm 1,0 \text{ g/m}^2$ nebo více a objevovalo se nerovnoměrné nanášení.

55

(2) Difuze Zn

5 Difuzní vrstva Zn v příčném průřezu tělesa trubky, kde krycí vrstva získaná ve vyhodnocování aplikační stability byla vytvořena, byla pozorována pomocí sondy elektronového mikroanalýzátoru (electron probe micro-analyzer, tj. EPMA). Stanovovala se hloubka difuze Zn, čímž se vyhodnocovala difuze Zn na základě následujících kritérií. Čím byla hlubší difuze Zn, tím více byla difuzní vrstva Zn vytvořena příznivě, což vedlo k vynikající odolnosti vůči korozi.

- ++: Hloubka difuze Zn byla 100 μm nebo více.
- +: Hloubka difuze Zn byla 50 μm nebo více a méně než 100 μm .
- 10 -: Hloubka difuze Zn byla menší než 50 μm .

(3) Produktivita

15 Kompozice pro pájení natvrdo byla nanášena na vnější povrch tělesa trubky (délka: kolem 10 cm) u trubky výměníku tepla v množství 5 g/m^2 a udržována na teplotě 150 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 15 sekund. Potom se vizuálně pozoroval povrch s nánosem, a tím se vyhodnocoval na základě následujících kritérií.

- ++: Zcela usušený a ztuhlý.
- 20 +: Vyskytovaly se určité neusušené části, ale byly téměř ztuhlé.
- : Povlak byl neusušený, nebyl ztuhlý a objevovalo se jeho odlupování.

(4) Vlastnosti pájení natvrdo

25 Hliníkový člen, na kterém byla nanesena kompozice pro pájení natvrdo, byla použita jako horizontální člen (JIS-A1050, 60 mm x 25 mm x 1,0 mm).

Na druhé straně, a pájení plechu natvrdo, při kterém byla vrstva slitiny křemíku a hliníku (plnidlo pro pájení natvrdo) kladena na hliníkovou slitinu obsahující 1,2 % hmotn. manganu a 2,5 % hmotn. zinku, byla použita jako vertikální člen (55 mm x 25 mm x 0,2 mm). Potom byl vertikální člen nastaven do tvaru obráceného písmene T pomocí kompozice pro pájení natvrdo a potom upevněn k horizontálnímu členu za použití nerezového drátu, aby se vytvořil kus pro zkoušení k vyhodnocení vlastností pájení natvrdo. Potom se za použití atmosférického boxu typu elektrické pece (A(V)-BC-M, vyrobené firmou NORITAKE TCF Co., Ltd.) takto získaný kus pro zkoušení ohřál na 605 $^{\circ}\text{C}$ pod dusíkovou atmosférou (koncentrace kyslíku byla 100 ppm nebo méně), aby se provedlo pájení natvrdo. Natvrdo spájená část se potom vizuálně pozorovala, a tím se vyhodnotila na základě následujících kritérií. Ve srovnávacích příkladech 1, 2 a 5 se ukázalo, že je stabilita nanesení špatná, takže se vyhodnocení vlastností u pájení natvrdo neprovedlo.

- 40 ++: Na jedné straně se vytvořil úplný natvrdo letovaný rohový svár, mající výšku 20 mm nebo více a získala se dostatečná pevnost spojení.
- +: Na jedné straně se vytvořil natvrdo letovaný rohový svár, mající výšku 10 mm nebo více a méně než 20 mm a získala se obecná pevnost spojení.
- : Vyhodnocení vlastností se u pájení natvrdo neprovedlo.

45 Z tabulky 1 je patrné, že kompozice pro pájení natvrdo, získané v příkladech 1 až 16, mají vlastnosti obecně požadované pro pájení natvrdo a vykazují vynikající účinky co se týče všeho, stability nanesené vrstvy, difuze Zn a produktivity. Na druhé straně je z tabulky 2 patrné, že kompozice pro pájení natvrdo, získané u srovnávacích příkladů 1 až 5, jsou vyhodnocovány jako (-) co se týče nejméně jedné vlastnosti z hodnocených, tj. stability nanesené vrstvy, difuze Zn a produktivity, takže mají špatné účinky.

Tabulka 1

		příklady							
		1	2	3	4	5	6	7	8
tavidlo		23,6							
prášek kovového Zn		23,6							
metakrylové pryskyřice		8,9							
A1	3-methoxy-1-butanol	8,6	8,6	8,6	—	—	—	8,6	8,6
	1-methoxy-2-propanol	—	—	—	8,6	—	—	—	—
	1-ethoxy-2-propanol	—	—	—	—	8,6	—	—	—
	ethanol	—	—	—	—	—	8,6	—	—
A2	3-methoxy-3-metyl-1-butanol	20,3	20,3	20,3	20,3	20,3	20,3	—	—
	etylenglykolmonobutyléter							20,3	—
	dietylenglykol monobutyléter							—	20,3
A3	propylenglykol	15	—	—	15	15	15	15	15
	glycerin	—	15						
	dietylenglykol	—	—	15	—	—	—	—	—
(A1)/(A2)		0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42
(A1)/(A3)		0,57	0,57	0,57	0,57	0,57	0,57	0,57	0,57
aplikační stabilita		++	+	+	++	++	++	+	+
difuze Zn		++	+	+	+	+	+	+	+
produktivita		++	++	++	+	+	+	++	++
výkonost pájení natvrdo		++	++	+	+	+	+	+	+
		příklady							
		9	10	11	12	13	14	15	16
tavidlo		23,6							
prášek kovového Zn		23,6							
metakrylové pryskyřice		8,9							
A1	3-methoxy-1-butanol	5,4	5,9	23,5	20,8	22,8	25,1	4,6	4,7
	1-methoxy-2-propanol								
	1-ethoxy-2-propanol								
	ethanol								
A2	3-methoxy-3-metyl-butanol	23,5	20,8	5,4	5,4	15,7	12,5	18,6	14,4
	etylenglykolmonobutyléter								
	dietylenglykolmonobutyléter								
A3	propylenglykol	15	17,2	15	17,7	5,4	6,3	20,7	24,8
	glycerin	—							
	dietylenglykol								
(A1)/(A2)		0,23	0,28	4,35	3,85	1,45	2,01	0,25	0,33
(A1)/(A3)		0,36	0,34	1,57	1,18	4,22	3,98	0,22	0,19
aplikační stabilita		+	++	+	++	+	++	++	+
difuze Zn		+	++	+	++	+	++	++	+
produktivita		++	++	++	++	+	++	++	++
výkonost pájení natvrdo		+	++	+	++	+	++	++	+

*každá složka se hodnotí v hmotn. %

Tabulka 2

		srovnávací příklady				
		1	2	3	4	5
tavidlo		23,6				
prášek kovového Zn		23,6				
metakrylové pryskyfice		8,9				
A1	3-metoxi-1-butanol	28,9	14,9	—	8,6	—
	1-metoxi-2-propanol	—	—	—	—	—
	1-etoxi-2-propanol	—	—	—	—	—
	etanol	—	—	—	—	—
A2	3-metoxi-3-metyl-1-butanol	—	29	28,9	20,3	20,3
	etylenglykolmonobutyléter	—	—	—	—	—
	dietylenglykolmonobutyléter	—	—	—	—	—
A3	propylenglykol	15	—	15	—	15
	glycerin	—	—	—	—	—
	dietylenglykol	—	—	—	—	—
hexylenglykol		—	—	—	15	—
aceton		—	—	—	—	8,6
(A1)/(A2)		—	0,51	0	0,42	0
(A1)/(A3)		1,93	—	0	—	0
aplikační stabilita		—	—	+	+	—
difuze Zn		—	—	+	+	—
produktivita		++	—	—	—	—
výkonnost pájení natvrdo		—	—	+	+	—

* každá složka se hodnotí v hmotn. %

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Kompozice pro pájení natvrdo, zahrnující tavidlo, prášek kovového Zn, (met)akrylátovou pryskyřici a organické rozpouštědlo, přičemž organické rozpouštědlo zahrnuje následující složky (A1), (A2) a (A3), přičemž:

(A1) jednosytný alkohol mající 1 až 5 atomů uhlíku,

(A2) jednosytný alkohol mající 6 až 8 atomů uhlíku, a

(A3) vicesytný alkohol mající 3 nebo méně atomů uhlíku, které jsou vázány vazbou uhlík-uhlík,

vyznačující se tím, že

hmotnostní poměr (A1)/(A2) složek (A1) a (A2) je v rozsahu od 0,25 do 4, a

hmotnostní poměr (A1)/(A3) složek (A1) a (A3) je v rozsahu od 0,2 do 4.

2. Kompozice pro pájení natvrdo podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že složka (A1) zahrnuje jednosytný alkohol mající 5 atomů uhlíku.

3. Kompozice pro pájení natvrdo podle některého z nároků 1 až 2, **vyznačující se tím**, že složka (A1) zahrnuje 3-methoxy-1-butanol.

4. Kompozice pro pájení natvrdo podle některého z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že složka (A2) zahrnuje 3-methoxy-3-methyl-1-butanol.

5. Kompozice pro pájení natvrdo podle některého z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že složka (A3) zahrnuje propylenglykol.

6. Trubka výměníku tepla, sestávající z tělesa trubky s krycí vrstvou na vnějším povrchu tělesa trubky, **vyznačující se tím**, že krycí vrstva je vytvořená z kompozice pro pájení natvrdo podle některého z nároků 1 až 5.

7. Výměník tepla, obsahující trubku výměníku tepla s krycí vrstvou na vnějším povrchu tělesa trubky, **vyznačující se tím**, že krycí vrstva je vytvořená z kompozice pro pájení natvrdo podle některého z nároků 1 až 5.