



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 06 166 T2** 2007.04.19

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 526 944 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 06 166.4**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP03/08073**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 771 078.7**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2004/011189**

(86) PCT-Anmeldetag: **21.07.2003**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **05.02.2004**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **04.05.2005**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **14.06.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **19.04.2007**

(51) Int Cl.⁸: **B23K 35/02** (2006.01)

B23K 35/28 (2006.01)

C25D 5/12 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

02078053 **24.07.2002** **EP**

(73) Patentinhaber:

**Corus Aluminium Walzprodukte GmbH, 56070
Koblenz, DE**

(74) Vertreter:

Müller Schupfner Patentanwälte, 80336 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GR,
HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR**

(72) Erfinder:

**WITTEBROOD, Jacobus, Adrianus, NL-1991 HB
Velsbroek, NL; WIJENBERG, Hubert, Jacques,
NL-1019 PE Amsterdam, NL; MOOIJ, Nicolaas,
Joop, NL-1902 JP Castricum, NL**

(54) Bezeichnung: **HARTLÖTWEKSTOFF UND DESSEN HERTSTELLUNGSVERFAHREN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Hartlötprodukt, beispielsweise ein Hartlötblechprodukt, umfassend eine Aluminiumschicht aus einer Aluminiumlegierung mit Silizium in einer Menge im Bereich von 4 bis 14 Gew.-%, und eine weitere Schicht mit Nickel auf der Außenfläche der AlSi-Legierungsschicht, wobei die Aluminiumschicht und alle dazu äußeren Schichten zusammen ein Metalllot für einen Hartlötvorgang bilden. Die Erfindung betrifft ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Hartlötprodukts, sowie eine hartgelötete Anordnung, die wenigstens ein aus diesem Hartlötprodukt bestehendes Bauteil enthält.

[0002] Aluminium und Aluminiumlegierungen können durch eine Vielzahl verschiedener Hartlöt- und (Weich)Lötverfahren verbunden werden. Beim Hartlöten wird per Definition ein Metalllot oder eine Legierung mit einem Liquidus über 450°C und unter dem Solidus des Basismetalls verwendet. Hartlöten unterscheidet sich vom Weichlöten durch den Schmelzpunkt des Metalllots: ein Weichlot schmilzt unterhalb von 450°C. Weichlötvorgänge betreffen nicht das Gebiet der vorliegenden Erfindung.

[0003] Hartlötprodukte und insbesondere Hartlötblechprodukte finden vielfach Anwendung in Wärmetauschern und anderen ähnlichen Geräten. Herkömmliche Hartlötblechprodukte haben ein Kern- oder ein Basisblech, typischerweise eine Aluminiumlegierung aus der Aluminium Association („AA“)3xxx-Serie, wobei auf wenigstens einer Seite des Kernblechs eine Aluminiumplattierschicht vorhanden ist, wobei die Aluminiumplattierschicht aus einer Legierung der AA4xxx-Serie besteht, die Silizium in einer Menge im Bereich von 4 bis 14 Gew.-% enthält, und vorzugsweise im Bereich von 7 bis 14 Gew.-%. Die Aluminiumplattierschicht kann mit der Kern- oder Basislegierung auf vielfache, im Stand der Technik bekannte Art gekoppelt sein, zum Beispiel durch Walzverbinden, Plattieren, Explosionsplattieren, thermisches Spritzbilden, oder halbkontinuierliche oder kontinuierliche Gießverfahren.

[0004] Hartlöten unter kontrollierter Atmosphäre („CAB“) und Vakuumhartlöten („VB“) sind die beiden Hauptverfahren, die zum Aluminiumhartlöten auf industrieller Ebene verwendet werden. Industrielles Vakuumhartlöten gibt es seit den 50er Jahren, während CAB erst in den frühen 80er Jahren nach der Einführung des NO-COLOK (Warenzeichen) Hartlötflussmittels populär wurde. Vakuumhartlöten ist ein im Wesentlichen diskontinuierlicher Vorgang und stellt hohe Anforderungen an die Reinheit des Materials. Der Bruch der vorhandenen Aluminiumoxidschicht entsteht hauptsächlich durch Verdampfen von Magnesium von der Plattierlegierung. Im Ofen befindet sich immer mehr Magnesium als nötig. Das überschüssige Magnesium kondensiert auf den kalten Stellen im Ofen und muss häufig entfernt werden. Die Investitionen für eine geeignete Ausstattung sind relativ hoch.

[0005] CAB erfordert im Vergleich zu VB einen zusätzlichen Verfahrensschritt vor dem Hartlöten, weil ein Hartlötflussmittel vor dem Hartlöten aufgebracht werden muss. Ein in Hartlötaluminiumlegierungen verwendetes Hartlötflussmittel besteht gewöhnlich aus Mischungen aus Alkalierdchloriden und -fluoriden, die manchmal Aluminiumfluorid oder -kryolit enthalten. CAB ist im Wesentlichen ein kontinuierliches Verfahren, bei dem, wenn das geeignete Hartlötflussmittel verwendet wird, große Volumina an hartgelöteten Anordnungen hergestellt werden können. Das Hartlötflussmittel löst die Oxidschicht bei Hartlöttemperatur, so dass die Plattierlegierung richtig fließen kann. Wird das NOCOLOK Flussmittel verwendet, muss die Oberfläche vor dem Aufbringen des Flussmittels gründlich gereinigt werden. Um gute Hartlötresultate zu erzielen, muss das Hartlötflussmittel auf die gesamte Oberfläche der hartgelöteten Anordnung aufgebracht werden. Dies kann zu Schwierigkeiten bei bestimmten Anordnungsarten aufgrund deren Designs führen. Weil Verdampfungswärmetauscher eine große Innenfläche haben, können zum Beispiel Probleme aufgrund des schlechten Zugangs zum Inneren entstehen. Um gute Hartlötresultate zu erzielen, muss das Flussmittel vor dem Hartlöten an der Aluminiumfläche haften. Unglücklicherweise können die Hartlötflussmittel nach dem Trocknen aufgrund von geringen mechanischen Vibrationen abfallen. Während des Hartlötzyklusses werden korrosive Dämpfe wie HF gebildet. Dies stellt hohe Anforderungen an die Korrosionsbeständigkeit der Stoffe, die für den Ofen verwendet werden.

[0006] Idealerweise sollte ein Material zur Verfügung stehen, das für CAB verwendet werden kann, jedoch nicht die Erfordernisse und Mängel der bekannten Hartlötflussmittelanwendung aufweist. Ein solches Material kann an den Hersteller von hartgelöteten Anordnungen geliefert werden und ist unmittelbar nach dem Bilden der Anordnungsbauteile gebrauchsfertig. Es müssen keine zusätzlichen Hartlötflussmittelvorgänge ausgeführt werden.

[0007] Gegenwärtig wird nur ein Verfahren zum flussmittelfreien Hartlöten in industriellem Maßstab angewandt. Das Material für dieses Verfahren kann beispielsweise ein Standardhartlötblech sein, bestehend aus

einer Kernlegierung der AA3xxx-Serie, die auf einer oder beiden Seiten mit einer Plattierung aus einer Legierung der AA4xxx-Serie beschichtet ist. Bevor das Hartlötblech benutzt werden kann, muss die Oberfläche so verändert werden, dass die natürlich auftretende Aluminiumoxidschicht während des Hartlötzyklusses nicht stört. Das Verfahren, wodurch gutes Hartlöten erreicht werden kann, besteht darin, eine bestimmte Menge Nickel auf der Oberfläche der Plattierlegierung abzulagern. Sofern richtig aufgetragen, reagiert das Nickel, wahrscheinlich exotherm, mit dem darunterliegenden Aluminium. Beim Elektroplattieren sollte die Haftung des Nickels ausreichen, um typischen Formgebungsvorgängen standzuhalten, zu denen es beispielsweise bei der Herstellung von Wärmetauschern kommt.

[0008] Verfahren zum Nickelplattieren in alkalischer Lösung eines Aluminiumhartlötblechs sind aus der US-A-3,970,237, US-A-4,028,200 und US-A-4,164,454 bekannt. Laut diesen Dokumenten werden Nickel und Kobalt, oder Kombinationen hiervon, am vorteilhaftesten in Kombination mit Blei aufgetragen. Blei wird zugegeben, um die Benetzbarkeit der Aluminiumplattierung während des Hartlötzyklusses zu verbessern. Ein wichtiges Merkmal dieser Plattierungsverfahren ist, dass das Nickel vorzugsweise auf die Siliziumteilchen der Aluminiumplattierlegierung aufgetragen wird. Um ausreichend Nickel zum Hartlöten zu erhalten, sollte die Oberfläche der Aluminiumplattierlegierung eine relativ große Anzahl an Siliziumteilchen enthalten, die als Kerne für die Nickelauftragung dienen. Man glaubt, dass, zur Schaffung von genügend Kernbildungsstellen, ein Teil des Aluminiums, in dem die Siliziumteilchen eingebettet sind, vor dem Beizen durch chemische und/oder mechanische Vorbehandlung entfernt werden sollte. Man glaubt, dies sei eine notwendige Voraussetzung dafür, dass eine hinreichende Siliziumabdeckung erzielt wird, um als Kerne für den Plattierungsvorgang der Hartlöt- oder der Plattierungslegierung zu dienen. Mikroskopisch gesehen ist die Oberfläche der Si-enthaltenden Ummantelung des Hartlötblechs mit Nickel-Blei-Kügelchen bedeckt. Die Verwendung von Blei zur Herstellung einer geeigneten Nickel- und/oder Kobaltschicht auf dem Hartlötblech hat mehrere Nachteile. Die Verwendung von Blei zur Herstellung von Produkten, beispielsweise Fahrzeugprodukte, ist unerwünscht und es ist vorstellbar, dass es in naher Zukunft sogar ein Verbot für bleihaltige Produkte oder für Produkte geben könnte, die über einen oder mehrere zwischengeschaltete Verarbeitungsschritte, die Blei oder auf Blei basierende Bestandteile enthalten, hergestellt werden.

[0009] Die internationale PCT-Anmeldung Nr. WO-00/71784, J.N. Mooij et al., auf die hier vollumfänglich Bezug genommen wird, offenbart ein Hartlötblechprodukt und ein Verfahren zu dessen Herstellung. In dem Hartlötblechprodukt befindet sich eine sehr dünne Bindschicht, vorzugsweise durch Plattieren aufgebracht, die Zink oder Zinn zwischen der AlSi-Legierungsplattierschicht und der Nickelschicht aufweist, um die Haftung der Nickelschicht zu verbessern. Die Zugabe von Blei zur Nickelschicht ist durch die Zugabe von Wismut ersetzt worden, während die hervorragenden Hartlötbarkeitsmerkmale des Hartlötblechprodukts beibehalten werden.

[0010] Ein Nachteil der bekannten Hartlötblechprodukte mit einer Nickel enthaltenden Schicht besteht in der beschränkten Korrosionsdauer des hartgelöteten Produkts in einem SWAAT-Test gemäß ASTM G-85. Korrosionszeiträume ohne Perforierungen liegen typischerweise im Bereich von 4 Tagen und schränken somit mögliche interessante Anwendungen des Hartlötprodukts ein. Bei einigen Anwendungen des bekannten nickelbeschichteten Hartlötblechs in hartgelöteten Produkten ist eine solche relativ kurze Korrosionsdauer nicht von Nachteil. Eine gute Korrosionsbeständigkeit wird jedoch als wertvolle Eigenschaft bei Hartlötprodukten angesehen, die u.a. in Wärmetauschern, beispielsweise Heizkörpern und Kondensatoren, verwendet werden. Diese Wärmetauscher sind starken äußeren Korrosionseinflüssen, z.B. durch Streusalz, ausgesetzt.

[0011] Die WO-A-02 28 326 offenbart ein Hartlötblech, umfassend eine Kernschicht aus einer Al-Legierung, ummantelt mit Schichten aus einer Al-Si-Legierung, die eine erste Bindschicht aus Zn oder Sn haben, eine zweite Schicht aus Ni und eine äußere Schicht beispielsweise aus Bronze. Während des Hartlötvorgangs kann eine Diffusion auftreten und eine äußere Schicht enthaltend Cu, Sn und Ni bilden.

[0012] Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein nickelbeschichtetes Hartlötblechprodukt zur Verwendung in einem Hartlötvorgang anzugeben, idealerweise in einem fließmittelfreien CAB-Hartlötvorgang, wobei das Hartlötblechprodukt nach dem Hartlöten eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit in einem SWAAT-Test gemäß ASTM G-85 hat.

[0013] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Angabe eines Hartlötblechprodukts mit einem Kernblech bestehend aus einer Aluminiumlegierung, die auf wenigstens einer Fläche des Kernblechs an eine Aluminiumplattierschicht (auch als Aluminiumummantelung bekannt) gekoppelt ist, wobei die Aluminiumplattierschicht aus einer Aluminiumlegierung besteht, die Silizium in einem Bereich von 4 bis 14 Gew.-% enthält, und eine weitere Schicht, die Nickel enthält, auf der Außenfläche der Aluminiumplattierschicht, so dass die Aluminiumplattierschicht und alle hierzu äußeren Schichten zusammen ein Metalllot für den Hart-

lötvorgang bilden, und wobei das Hartlötblechprodukt eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit nach dem Hartlöten in einem SWAAT-Test gemäß ASTM G-85 hat.

[0014] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung des Hartlötprodukts, idealerweise in Form eines Blechprodukts, anzugeben.

[0015] Gemäß einem Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Hartlötblechprodukt vorgesehen, umfassend ein Kernblech, auf wenigstens einer Seite des Kernblechs eine Plattierschicht aus einer Aluminiumlegierung, die Silizium in einer Menge im Bereich zwischen 4 bis 14 Gew.-% enthält, wobei die Plattierschicht(en) an eine Diffusionsschicht, die im Vorhartlötzustand eine Nickel-Zinn-Legierung enthält, gekoppelt ist.

[0016] Gemäß einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung enthält ein Hartlötblechprodukt eine Schicht aus einer Aluminiumlegierung, die Silizium in einer Menge im Bereich von 4 bis 14 Gew.-% enthält und die an eine äußere Diffusionsschicht, die im Vorhartlötzustand eine Nickel-Zinn-Legierung enthält, gekoppelt ist.

[0017] Durch die Zugabe von Zinn als wichtiges Legierungselement zum Metalllot in einem geeigneten Mol-Verhältnis in Bezug auf das Nickel erzielt man eine verbesserte Korrosionsleistung des Hartlötblechprodukts in einem Nachhartlötzustand. Bei dem Hartlötprodukt gemäß der Erfindung übersteigen die Korrosionszeiten nach dem Hartlöten ohne Perforierung gemäß ASTM G-85 7 Tage. Das Produkt kann unter kontrollierter Atmosphäre ohne Hartlötflussmittel flussmittelfrei hartgelötet werden, während das Erreichen einer sehr guten Korrosionsleistung nach dem Nachhartlöten die Anwendungsmöglichkeiten der Ni-beschichteten Hartlötprodukte steigert.

[0018] Die Erfindung beruht zum Teil auf der Erkenntnis, dass man davon ausgeht, dass die kathodische Reaktion die gesamte Korrosionsrate von nickelbeschichteten Hartlötprodukten beim Testen in dem SWAAT-Test gemäß ASTM G-85 bestimmt. Es wird spekuliert, dass die kathodische Reaktion in diesem System die Wasserstoffentwicklungsreaktion („HER“) zu sein scheint. Werden Ni-beschichtete Hartlötprodukte, beispielsweise Hartlötbleche, einem Hartlötvorgang, typischerweise einem flussmittelfreien CAB-Vorgang, unterzogen, bilden sich kleine Ni-Aluminid Teilchen, die die HER katalysieren sollen. Durch die Zugabe von Zinn in ausreichender Menge zum Metalllot und bei einer niedrigeren Austauschstromdichte für die HER im Vergleich zu Nickel-Aluminiden, wird der katalytische Effekt reduziert und die Korrosionsleistung nach dem Hartlöten des hartgelöteten Produkts deutlich verbessert.

[0019] Es wird angenommen, dass eine obere Schicht aus reinem Zinnmaterial anfällig ist gegenüber vorschreitender Oxidation im Vorhartlötzustand unter feuchten Bedingungen, z.B. beim Transport einer beschichteten Spule zum Kunden. Die gebildeten Oberflächenoxide beeinflussen nachteilig den Hartlötvorgang. Wird das Zinn, das zur Verbesserung der Korrosionsleistung nach dem Hartlöten erforderlich ist, in Form einer Nickel-Zinn-Diffusionsschicht bereitgestellt, vorzugsweise mithilfe einer Diffusionsglühbehandlung, steht kein freies Zinn mehr zur Verfügung, und somit wird das Auftreten der nachteiligen fortschreitenden Oxidation des Zinns vermieden. Es hat sich gezeigt, dass eine Ni-Sn-Legierungsschicht einen dünnen, stabilen Oberflächenoxidfilm in Luft bildet.

[0020] Vorteilhafterweise befindet sich zwischen der Diffusionsschicht der Ni-Sn-Legierung und der Plattierschicht eine Schicht aus Nickel oder eine Nickellegierung, vorzugsweise bleifrei aus Umweltgründen, um die Reaktion, vermutlich exotherm, mit der darunterliegenden AlSi-Legierung während des Hartlötvorgangs einzuleiten. Diese Reaktion tritt nicht auf, oder zumindest in deutlich geringerem Ausmaß, wenn Legierungselemente wie Zinn in zu großer Menge vorhanden sind. Deshalb enthält die Nickelschicht zwischen der Plattierschicht und der Ni-Sn-Legierungsdiffusionsschicht 96 Gew.-% oder mehr Nickel und ist vorzugsweise zinnfrei. Die Dicke dieser Nickelschicht muss nicht sehr groß sein und beträgt vorzugsweise höchstens 0,4 µ. Die dünne Schicht aus Nickel oder einer Nickellegierung kann als ein Legierungselement wahlweise Wismut in einem Bereich von bis 4 Gew.-% enthalten, um die Oberflächenspannung des geschmolzenen Metalllots während eines Hartlötvorgangs zu verringern.

[0021] Bei einer Ausführungsform des Hartlötblechprodukts bilden die AlSi-Legierungsplattierschicht und alle dazu äußeren Schichten das Metalllot für einen Hartlötvorgang und haben eine Zusammensetzung mit der Maßgabe, dass das Mol-Verhältnis von Ni:Sn im Bereich von 10: (0,5 bis 9) und vorzugsweise im Bereich von 10: (0,5 bis 6) liegt. Ist das Mol-Verhältnis zu niedrig, findet sich keine deutliche Verbesserung bei der Korrosionsdauer nach dem Hartlöten. Es hat sich herausgestellt, dass, wenn das Mol-Verhältnis über 10:6 steigt, die Hartlötbarkeit weniger effektiv wird, während bei einem Mol-Verhältnis von über 10:9 die Hartlötbarkeit sehr

schwach wird.

[0022] Eine Ausführungsform des Hartlötblechprodukts gemäß der Erfindung ist weiter gekennzeichnet durch eine optionale dünne Schicht, die Zink enthält als dazwischen liegende Bindschicht zwischen der Außenfläche der AISi-Plattierschicht und der dünnen Nickel oder eine Nickellegierung enthaltenden Schicht. Mit der Zink enthaltenden dazwischen liegenden Bindschicht wird eine sehr effektive Bindung zwischen der AISi-Legierungsplattierschicht und der dünnen Nickel enthaltenden Schicht gebildet, wobei die Bindung während der nachfolgenden Umformung des Hartlötprodukts bestehen bleibt, z.B. bei einem Biegevorgang. Die dazwischen liegende Bindschicht hat vorzugsweise eine Dicke von höchstens 0,5 µm, noch bevorzugter von höchstens 0,3 µm (300 nm) und am vorteilhaftesten im Bereich von 0,01 bis 0,15 µm (10–150 nm). Bei den besten Ergebnissen, die erzielt wurden, wurde eine Dicke von etwa 30 nm verwendet. Es hat sich herausgestellt, dass die dünne Bindschicht aus Zink keine nachteiligen Auswirkungen auf die Korrosionsleistung nach dem Hartlöten des Produkts gemäß der Erfindung hat.

[0023] Bei einem Ausführungsbeispiel des Hartlötblechprodukts besteht das Kernblech aus einer Aluminiumlegierung und vorzugsweise aus einer Aluminiumlegierung aus der AA3xxx-, AA5xxx- oder AA6xxx-Serie.

[0024] Gemäß einem anderen Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Aluminiumhartlötprodukts vorgesehen, wobei das Verfahren die Schritte umfasst: (a) Bereitstellen eines Aluminiumbasissubstrats aus einer Aluminiumlegierung, die Silizium in einer Menge im Bereich von 4 bis 14 Gew.-% enthält, (b) Aufbringen einer Metallschicht, die Nickel oder eine Nickellegierung enthält, auf wenigstens eine Außenfläche des Aluminiumbasissubstrats, (c) Aufbringen einer weiteren Metallschicht, die Zinn oder eine Zinnlegierung enthält, auf die Außenfläche der Schicht, die Nickel oder eine Nickellegierung enthält, und (d) Unterziehen des plattierten Hartlötprodukts einer Diffusionsglühbehandlung, indem das plattierte Hartlötprodukt bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 500°C über einen Zeitraum von 1 Sekunde bis 300 Minuten gehalten wird, um eine Diffusionsschicht enthaltend eine Nickel-Zinn-Legierung zu bilden.

[0025] Die Glühbehandlung hat den Effekt, dass die aufgetragene Zinnschicht in die aufgetragene Nickelschicht diffundiert, um eine Ni-Sn-Legierungsschicht zu bilden. Es wird davon ausgegangen, dass eine obere Schicht aus reinem Zinn gegenüber fortschreitender Oxidation anfällig ist im Vorhartlötzustand unter feuchten Bedingungen. Die gebildeten Oberflächenoxide beeinflussen nachteilig den Hartlötvorgang. Durch Bereitstellen des erforderlichen Zinns, um die Korrosionsleistung nach dem Hartlöten zu verbessern, in Form einer Nickel-Zinn-Diffusionsschicht, steht nirgendwo freies Zinn zur Verfügung, und somit wird das Auftreten der nachteiligen fortschreitenden Oxidation des Zinns vermieden. Es hat sich gezeigt, dass eine Ni-Sn-Legierungsschicht einen dünnen, stabilen Oberflächenoxidfilm in Luft bildet. Eine weitere Oxidation in Luft findet im Wesentlichen nur bei Temperaturen über etwa 320°C statt. Eine weitere Oxidation in Luft wird im Wesentlichen bei Temperaturen unter etwa 320°C vermieden.

[0026] Der Schmelzpunkt von Zinn liegt bei etwa 232°C. Die Glühbehandlung kann unterhalb der Schmelztemperatur von Zinn durchgeführt werden, benötigt aber eine anhaltende Durchwärmzeit von bis zu 300 Minuten. Die Glühbehandlung kann auch oberhalb der Schmelztemperatur von Zinn durchgeführt werden, zum Beispiel bei etwa 250°C oder etwa 300°C, wobei das Zinn in das feste Nickel oder die Nickellegierungsschicht diffundiert. Bevorzugte Glühbehandlungen werden in einem Temperaturbereich von 230 bis 350°C über eine Durchwärmzeit von 1 bis 600 Sekunden ausgeführt, und bevorzugter von 1 bis 300 Sekunden.

[0027] Die Glühbehandlung wird vorzugsweise unter einer Schutzatmosphäre ausgeführt, die die Oxidation von Zinn oder Zinnlegierung verhindert, beispielsweise einer Trockenluftatmosphäre oder Stickstoffgasatmosphäre oder einer HN_x -Atmosphäre oder Argongasatmosphäre oder Kombinationen hiervon.

[0028] Bei einer Ausführungsform bilden das Aluminiumbasissubstrat und alle dazu äußeren Schichten zusammengenommen ein Metalllot für einen Hartlötvorgang und weisen eine Zusammensetzung auf, die, in Gewichtsprozent, wenigstens enthält:

Si im Bereich von 5 bis 14%,

Ni im Bereich von 0,03 bis 8%,

Sn im Bereich von 0,01 bis 7%,

Bi im Bereich von höchstens 0,3%,

Sb im Bereich von höchstens 0,3%,

Zn im Bereich von höchstens 0,3%,

Mg im Bereich von höchstens 5%,

Rest Aluminium und unvermeidbare Verunreinigungen, und mit der Maßgabe, dass das Mol-Verhältnis von

Ni:Sn im Bereich von 10: (0,5 bis 9), vorzugsweise im Bereich von 10: (0,5 bis 6) liegt.

[0029] Ein typisches Verunreinigungselement in dem Metalllot ist Eisen, insbesondere aus dem AlSi-Legierungssubstrat oder der AlSi-Legierungsplattierschicht stammend, und das bis etwa 0,8% toleriert werden kann. Andere Legierungselemente können vorhanden sein und entstammen typischerweise dem Aluminiumbasissubstrat oder alternativ der Aluminiumplattierschicht. Typischerweise ist jedes Verunreinigungselement in einem Bereich von nicht mehr als 0,05% vorhanden, und die Gesamtheit der Verunreinigungselemente übersteigt nicht 0,3%.

[0030] Wenn das Mol-Verhältnis zu niedrig ist, kann kein signifikanter Effekt auf die Korrosion nach dem Hartlöten gefunden werden. Wenn das Mol-Verhältnis von Ni:Sn 10:6 übersteigt, dann wird die Hartlötbarkeit weniger effizient, während bei einem Mol-Verhältnis von mehr als 10:9 die Hartlötbarkeit sehr gering wird.

[0031] Abhängig von dem verwendeten Ni:Sn-Verhältnis dient die Diffusionsglühbehandlung auch dazu, eine Nickel enthaltende Schicht auf der Außenfläche der Aluminiumbasissubstratschicht sowie die die Nickel-Zinn-Legierung enthaltende Diffusionsschicht auf der Außenfläche der Nickel enthaltenden Schicht zu bilden. Während der Diffusionsglühbehandlung diffundiert das beschichtete Zinn von oben in das beschichtete Nickel oder die Nickellegierungsschicht, wobei ein Teil der darunter liegenden Nickelschicht nahe der Plattierschicht unlegiert bleibt. Diese unlegierte, oder zumindest nicht mit Zinn legierte, Nickelschicht wird bevorzugt, weil sie die unterstellte exotherme Reaktion, besser als eine legierte Schicht, mit der darunter liegenden AlSi-Legierung während des Hartlötvorgangs auslöst. Diese Reaktion tritt in einem signifikanten, wenngleich in geringerem Maße auf, wenn Legierungselemente wie beispielsweise Zinn in zu hoher Menge vorhanden sind. Die diffusionsgeglühte Ni-Sn-Legierungsschicht hat typischerweise eine Dicke im Bereich von etwa 0,2 bis 0,6 μm .

[0032] Vorzugsweise hat in dem erfindungsgemäßen Hartlötprodukt die plattierte Schicht, welche Nickel oder eine Nickellegierung mit 90% oder mehr Nickel, z.B. Ni-Bi, enthält, eine Dicke von höchstens 2,0 μm , vorzugsweise höchstens 1,0 μm , und noch bevorzugter im Bereich zwischen 0,05 und 0,5 μm . Eine Beschichtungsdicke von mehr als 2,0 μm erfordert eine verlängerte Behandlungszeit für das Plattieren und kann zu Verwerfungen des geschmolzenen Metalllots während eines anschließenden Hartlötvorgangs führen. Eine bevorzugte Mindestdicke für diese Nickel enthaltende Schicht liegt bei etwa 0,25 μm . Es können auch andere Techniken wie Tauchen, thermisches Spritzen, CVD, PVD oder andere Techniken zur Ablagerung von Metallen oder Metalllegierungen aus einer Gas- oder Dampfphase verwendet werden. Vorzugsweise ist die Nickel enthaltende Schicht im Wesentlichen bleifrei.

[0033] In dem erfindungsgemäßen Hartlötblechprodukt hat die Schicht, die Zinn oder eine Zinnlegierung mit 90% oder mehr Zinn enthält, eine Dicke vor dem Diffusionsglühen, die dem gewünschten Mol-Verhältnis von Ni:Sn angepasst ist. Diese Zinnschicht wird vorzugsweise durch Plattieren aufgetragen. Es können aber auch andere Techniken wie Tauchen, thermisches Spritzen, CVD, PVD oder andere Techniken zur Ablagerung von Metallen oder Metalllegierungen aus einer Gas- oder Dampfphase verwendet werden.

[0034] Bei einer Ausführungsform ist das Hartlötprodukt ein längliches Aluminiumlegierungsmaterial, z.B. ein Aluminiumlegierungsblech oder -streifen, ein Aluminiumlegierungsdraht oder Aluminiumlegierungsstab.

[0035] Bei einer Ausführungsform besteht das Aluminiumsubstrat aus einem Aluminiumlegierungsblech oder -streifen der AA4000-Serie mit Si als wichtigstem Legierungselement im Bereich von 4 bis 14 Gew.-%, bevorzugter 7 bis 14%, und kann auf einer oder beiden Flächen mit Ni oder einer Ni-Legierung, zum Beispiel einer Ni-Bi-Legierung, beschichtet werden, und kann in anschließenden Hartlötvorgängen eingesetzt werden, insbesondere in einem Hartlötvorgang unter Schutzatmosphäre ohne ein Hartlötflussmittel. In der Legierung der AA4xxx-Serie können andere Legierungselemente vorhanden sein, um die spezifischen Eigenschaften zu verbessern, wie beispielsweise Mg bis zu 5%, der Rest besteht aus Verunreinigungen von jeweils bis zu 0,05 Gew.-%, insgesamt bis zu 0,25 Gew.-%, und Aluminium. Eisen kann üblicherweise als Verunreinigung in einer Menge von bis zu 0,8 Gew.-% vorliegen.

[0036] Auch Aluminiumlegierungsdrähte oder -stäbe bestehend aus einer Legierung der AA4xxx-Serie können mit einer Ni- oder Ni-Legierungsschicht mit 90% oder mehr Nickel, z.B. einer Ni-Bi-Legierung, beschichtet sein und anschließend in einem Hartlötvorgang verwendet werden, insbesondere einem Hartlötvorgang unter Schutzatmosphäre (CAB) ohne ein Hartlötflussmittel, und sie können auch als Schweißfülldraht oder Schweißfüllstab bei einem Schweißvorgang eingesetzt werden.

[0037] Bei einer Ausführungsform ist das Aluminiumsubstrat ein Aluminiumlegierungsblech, das an ein Kernblech aus einer Aluminiumlegierung gekoppelt ist. Bei einer weiteren Ausführungsform liegt die Dicke der Al-Si-Legierungsplattierschicht im Bereich von 2 bis 20% der Gesamtdicke der Dicke des ganzen Hartlötprodukts. Eine typische Aluminiumplattierschichtdicke liegt im Bereich von 40 bis 80 μ . Das Aluminiumkernblech hat eine Dicke typischerweise im Bereich von höchstens 5 mm, bevorzugter im Bereich von 0,1 bis 2 mm.

[0038] Bei einer Ausführungsform ist das Verfahren gemäß der Erfindung ferner dadurch gekennzeichnet, dass eine dünne Zink enthaltende Schicht als dazwischen liegende Bindschicht zwischen der Außenfläche der AlSi-Legierungsschicht und der dünnen Nickel oder eine Nickellegierung enthaltenden Schicht aufgebracht wird. Mit der dazwischen liegenden Bindschicht wird eine sehr effektive Bindung zwischen der AlSi-Legierungsschicht und der dünnen Nickel enthaltenden Schicht erreicht, wobei die Bindung während der anschließenden Verformung, z.B. einem Biegevorgang, des Hartlötprodukts erhalten bleibt. Die am besten geeigneten Verfahren zum Aufbringen einer solchen Zwischenschicht aus Zink sind die der direkten oder Tauchplattierung. Vorzugsweise hat die aufgebrachte dazwischen liegende Bindschicht eine Dicke von höchstens 0,5 μ m, bevorzugter von höchstens 0,3 μ m (300 nm), und am vorteilhaftesten im Bereich von 0,01 bis 0,15 μ m (10–150 nm). Bei den besten Ergebnissen, die erzielt wurden, wurde eine Dicke von etwa 30 nm verwendet. Man geht davon aus, dass eine Beschichtungsdicke von mehr als 0,5 μ m keine weiteren Vorteile hinsichtlich der Verbesserung der Haftung bringt.

[0039] Die Erfindung stellt ferner eine Anordnung von Bauteilen bereit, zum Beispiel einen Wärmetauscher, typischerweise für Kfz-Anwendungen, oder eine Brennstoffzelle, typischerweise eine elektrochemische Brennstoffzelle, durch Hartlöten verbunden, wobei wenigstens eines der Bauteile ein wie oben angegebenes Hartlötblechprodukt oder das durch das oben genannte Verfahren erzielte Hartlötprodukt ist. Der Hartlötvorgang wird vorzugsweise unter Schutzatmosphäre (CAB) ohne Hartlötflussmittel oder in einem Vakuum ausgeführt.

[0040] Bei einer Ausführungsform wird eine hartgelötete Anordnung bereitgestellt, wobei wenigstens einer der durch Hartlöten zu verbindenden Bauteile aus dem Hartlötblechprodukt besteht, das oben ausgeführt oder durch das oben genannte erfindungsgemäße Verfahren hergestellt wurde, und wobei wenigstens ein anderer Bauteil aus Stahl, aluminisiertem Stahl, rostfreiem Stahl, plattiertem oder beschichtetem rostfreien Stahl, Bronze, Messing, Nickel, Nickellegierung, Titan oder plattiertem oder beschichtetem Titan besteht.

[0041] Die Erfindung wird nun anhand eines nicht einschränkenden Beispiels und unter Bezugnahme auf die Zeichnung dargestellt, wobei:

[0042] [Fig. 1](#) ein schematischer Längsschnitt ist, der die Struktur eines Hartlötblechprodukts gemäß der Erfindung nach einer Diffusionsglühbehandlung zeigt.

[0043] [Fig. 1](#) zeigt schematisch ein Hartlötprodukt, im vorliegenden Fall ein Aluminiumhartlötblech, gemäß der Erfindung bestehend aus einem Kernblech **1**, das auf einer oder beiden Seiten mit einer Aluminiumplattierschicht **2** beschichtet ist, die eine AlSi-Legierung enthält (auch als Aluminiumbasissubstrat bekannt); und der Nickel-Zinn-Legierungsdiffusionsschicht **3**, welche aus der Diffusionsglühbehandlung von zwei getrennt aufgetragenen Metallschichten aus Nickel oder einer Nickellegierung und Zinn oder einer Zinnlegierung resultiert, und der Schicht **4**, die Nickel oder eine Nickellegierung, infolge der Diffusionsglühbehandlung nicht legiert, enthält, und die optionale Bindschicht **5** aus Zink wird aufgebracht, wobei die sich hieraus ergebenden Vorteile oben genannt sind. In [Fig. 1](#) sind die Schichten **3**, **4** und **5** nur auf einer Seite des Hartlötblechs gezeigt, einem Fachmann wird aber sofort deutlich, dass sie auch auf beiden Seiten des Hartlötblechprodukts aufgebracht werden können. Falls gewünscht, kann somit die Plattierschicht **2**, die als nur den Kern **1** berührend dargestellt ist, ferner mit anderen Schichten, z.B. **3** und **4**, ausgestattet sein und wahlweise auch mit **5**.

BEISPIEL

[0044] Im Labor wurden Tests an Aluminiumhartlötblechs durchgeführt, die aus einer AA3003-Kernlegierung hergestellt wurden, die auf beiden Seiten mit einer AA4045-Plattierlegierung walzplattiert war, und die eine Gesamtdicke von 0,5 mm und eine Plattierschichtdicke von 50 μ n auf beiden Seiten hatten. Die folgenden aufeinander folgenden Vorbehandlungsschritte wurden bei jedem Beispiel durchgeführt:

- Reinigen durch Eintauchen für 180 s bei 50°C in das ChemTec 30014 Bad (ein im Handel erhältliches Bad), anschließend Spülen,
- alkalisches Ätzen für 20 s bei 50°C im ChemTec 30203 Bad (ein im Handel erhältliches Bad), anschließend Spülen,
- Desmutting für 60 s bei Raumtemperatur in einer säurehaltigen Oxidationslösung, typischerweise 50%

Salpetersäure, anschließend Spülen,

– Zinkat-Tauchen unter Verwendung des ChemTec 19023 Bads (ein im Handel erhältliches Zinkatbad) für 60 s bei Raumtemperatur, was zu einer dünnen Zinkschicht mit einer Dicke von etwa 30 nm führt, anschließend Spülen.

[0045] Der obigen Vorbehandlung auf beiden Seiten folgend, wurde zuerst eine Nickelschicht von 0,5 µ Dicke (4,45 g/m²) mittels Elektroplattierung aufgebracht und oben auf die aufgebrachte Nickelschicht wurde eine Zinnschicht ebenfalls mittels Elektroplattierung mit unterschiedlichen Dicken von 0,9, 1,8 und 3,0 g/m² aufgebracht (siehe Tabelle 1).

[0046] Die Zusammensetzung des Nickelplattierungsbad war ein bekanntes Wath-Bad, umfassend:

| | |
|---------|--------------------------------------|
| 270 g/l | NiSO ₄ ·6H ₂ O |
| 50 g/l | NiCl ₂ ·6H ₂ O |
| 30 g/l | H ₃ BO ₃ |

[0047] Das Zinnplattierbad war ein im Handel erhältliches Methansulfonsäure („MSA“)-Bad, das als RONAS-TAN (Warenzeichen) bezeichnet wird und von Shipley Ronal vertrieben wird und sich zusammensetzt aus:

| | |
|----------|-------------------------|
| 25 g/l | Sn |
| 60 g/l | MSA mit 0,84 M |
| 3,5 g/l | Schwefelsäure |
| 45 ml/l | Zusatzstoff TP |
| 4,5 ml/l | Antioxidationsmittel TP |

[0048] Nach der Plattierung der Metallschichten wurde das plattierte Hartlötblechprodukt 8 Minuten lang bei 250°C unter einer schützenden inerten Stickstoffatmosphäre zur Bildung einer Ni-Sn-Diffusionsschicht diffusionsgeglüht. Die diffusionsgeglühten Bleche sahen silbrig und glänzend aus. Proben der diffusionsgeglühten Produkte wurden mittels Glimmentladungs-Emissionsspektrometrie („GDOES“) analysiert. Die GDOES Tiefenprofile zeigten, dass das Zinn nach der Diffusionsglühbehandlung vollständig mit dem Nickel legiert war. Es gab kein freies Zinn mehr. Die resultierende Ni-Sn-Legierungsdiffusionsschicht setzte sich hauptsächlich aus dem Gleichgewichtsphasen-Ni₃Sn₄ zusammen. Unterhalb der Ni-Sn-Legierungsdiffusionsschicht befand sich eine zinnfreie Nickelschicht mit einer Dicke von etwa 0,35 µ und der Zusammensetzung der ursprünglich plattierten Schicht vor der Diffusionsglühbehandlung, die nicht mit dem Zinn infolge der Diffusionsglühbehandlung legiert war. Bei einer Wiederholung des Diffusionsglühens bei 250°C unter Freiluft konnten keine schädlichen Oxide ausgemacht werden.

[0049] Die plattierten Muster wurden mithilfe des Erichsen Tests (5 mm) und des T-Biegetests auf Haftung geprüft. Die Haftung wurden dann als gering, ausreichend oder gut bewertet. Alle getesteten Proben zeigten eine gute Haftungsleistung.

[0050] Zur Bewertung der Korrosionsbeständigkeit nach dem Hartlöten wurden die Proben einem simulierten Hartlötzyklus unterzogen. Die Proben wurden unter fließendem Stickstoff erwärmt, mit Erwärmung von Raumtemperatur auf 580°C, Verweilzeit bei 580°C von 2 Minuten, Abkühlen von 580°C auf Raumtemperatur. Alle Proben zeigten eine hervorragende Hartlötbarkeit. Im Anschluss an den Hartlötzyklus wurden vier Proben jeden Typs des plattierten Hartlötblechs in einem SWAAT-Test getestet, bis die ersten Perforierungen, in Testtagen ausgedrückt, gemäß ASTM G-85 auftraten, die individuellen Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt. Die Abmessungen der Proben für den SWAAT-Test waren 100mm × 50mm.

[0051] Als Referenz wird angegeben, dass typischerweise Aluminiumhartlötbleche, hergestellt aus einer AA3003-Kernlegierung, die auf beiden Seiten mit einer AA4045-Plattierlegierung beschichtet ist, eine Gesamtdicke von 0,5 mm und je eine Plattierschichtdicke von 50 µ haben und frei von weiteren Metallschichten sind, eine SWAAT-Test-Performance von über 16 Tagen ohne Perforierungen haben.

[0052] Als weiteres Referenzmaterial wurde auch ein Hartlötblechprodukt (gleiche Kern- und Plattierschichtzusammensetzung und- dicke) mit einer dünnen Zinkbindeschicht und nur einer elektroplattierten Schicht aus NiBi-Legierung, hergestellt gemäß dem Beispiel aus der internationalen PCT-Anmeldung Nr. WO-01/88226, J.N. Mooij et al., die hierin durch Inbezugnahme enthalten ist, auf seine Korrosionsleistung getestet.

[0053] Bei diesem Beispiel hatten alle getesteten Produkte dieselbe Kernlegierung der AAS3003-Serie.

| Tabelle 1. SWAAT-Testergebnisse nach dem Hartlöten | | | | | | |
|---|-------------------------|--------------------------------------|-------------------|-----------------------------|---|-----------------------------------|
| Probe Nr. | Legierungssystem | Menge an Sn (g/m²) | Atom-% Sn* | Mol-Verhältnis Ni:Sn | Tage bis zur ersten Perforierung | Durchschnitt über 4 Proben |
| 1 | NiBi | - | - | - | 4 | |
| 2 | NiBi | - | - | - | 4 | |
| 3 | NiBi | - | - | - | 3 | |
| 4 | NiBi | - | - | - | 4 | 4 |
| 1 | Ni+Sn | 0,9 | 9,1 | 10:1 | 8 | |
| 2 | Ni+Sn | 0,9 | 9,1 | 10:1 | 5 | |
| 3 | Ni+Sn | 0,9 | 9,1 | 10:1 | 5 | |
| 4 | Ni+Sn | 0,9 | 9,1 | 10:1 | 6 | 6 |
| 1 | Ni+Sn | 1,8 | 16,7 | 10:2 | 7 | |
| 2 | Ni+Sn | 1,8 | 16,7 | 10:2 | 7 | |
| 3 | Ni+Sn | 1,8 | 16,7 | 10:2 | 7 | |
| 4 | Ni+Sn | 1,8 | 16,7 | 10:2 | 8 | 7 |
| 1 | Ni+Sn | 3,0 | 25,0 | 10:3,33 | 8 | |
| 2 | Ni+Sn | 3,0 | 25,0 | 10:3,33 | 7 | |
| 3 | Ni+Sn | 3,0 | 25,0 | 10:3,33 | 8 | |
| 4 | Ni+Sn | 3,0 | 25,0 | 10:3,33 | 10 | 8 |

*Atomprozent Zinn sind die Atomprozent Zinn in Bezug auf die kombinierte Gesamtmenge an Zinn der aufgetragenen Zinnschicht und Nickel der aufgetragenen Nickelschicht.

[0054] Den Ergebnissen aus Tabelle 1 ist zu entnehmen, dass ein aus dem Stand der Technik bekanntes Hartlötblechprodukt, das eine Schicht bestehend aus Nickel mit einer kleinen Zugabe von Wismut als Legierungselement ein durchschnittliches SWAAT-Testergebnis von 4 Tagen hat. Das Aufbringen einer Zinnschicht in einer Menge in Übereinstimmung mit und nach dem Diffusionsglühen gemäß der Erfindung führt zu einem signifikanten Anstieg der SWAAT-Testleistung, während eine gute Haftleistung und eine hervorragende Hartlötleistung erzielt wird. Durch Erhöhen der Menge an Zinn in Bezug auf den Betrag an Nickel wird eine verbesserte SWAAT-Testleistung erreicht. Zinn kann auch die Oberflächenspannung des geschmolzenen Metalllots während des Hartlötzyklusses senken und verbessert somit die Fließfähigkeit des geschmolzenen Metalllots. Die Menge an Zinn zur Steigerung der Korrosionsleistung nach dem Hartlöten reicht bei Weitem aus, damit die Zugabe von Wismut oder Antimon oder Magnesium oder Blei nicht mehr nötig ist, die zum selben Zweck, nämlich der Reduzierung der Oberflächenspannung, zugegeben werden. Die kombinierte Zugabe von Sn mit Bi und/oder Sb und/oder Mg und/oder Pb bleibt weiterhin möglich.

Patentansprüche

1. Hartlötblechprodukt mit einem Kernblech (1), wobei auf wenigstens einer Seite des Kernblechs (1) eine

Plattierschicht (2) bestehend aus einer Aluminiumlegierung vorhanden ist, die Silizium in einer Menge im Bereich von 4 bis 14 Gew.-% enthält und an wenigstens einer Außenfläche der Plattierschicht (2) in einem Vorhartlötzustand an eine Diffusionsschicht (3), die eine Nickel-Zinn-Legierung enthält, gekoppelt ist.

2. Hartlötprodukt mit einer Schicht (2) aus einer Aluminiumlegierung, die Silizium in einer Menge im Bereich von 4 bis 14 Gew.-% enthält und in einem Vorhartlötzustand an eine äußere Diffusionsschicht (3), die eine Nickel-Zinn-Legierung enthält, gekoppelt ist.

3. Hartlötprodukt nach Anspruch 2, wobei das Hartlötprodukt gedehntes Aluminiumlegierungsmaterial ist, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminiumlegierungsblech, Aluminiumlegierungsstreifen, Aluminiumlegierungsdraht und Aluminiumlegierungsstab.

4. Hartlötblechprodukt oder Hartlötprodukt nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Schicht (2) oder die Plattierschicht (2) und die Diffusionsschicht (3) über eine Schicht (4), die Nickel oder eine Nickellegierung enthält, zwischen der Außenfläche der Plattierschicht (2) und der Diffusionsschicht (3) verbunden sind.

5. Hartlötblechprodukt nach Anspruch 4, wobei die Nickel oder eine Nickellegierungen enthaltende Schicht (4) eine Dicke von höchstens 0,4 µm hat.

6. Hartlötblechprodukt oder Hartlötprodukt nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Diffusionsschicht (3) eine Dicke im Bereich von etwa 0,2 bis 0,6 µm hat.

7. Hartlötblechprodukt oder Hartlötprodukt nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei eine Schicht (5) vorliegt, die Zink als Bindschicht zwischen der Außenfläche der Plattierschicht (2) und der Nickel enthaltenden Schicht (4) enthält.

8. Hartlötblechprodukt oder Hartlötprodukt nach Anspruch 7, wobei die Bindschicht (5) eine Dicke von nicht mehr als 0,5 µm hat, und vorzugsweise die Bindschicht (5) eine Dicke von nicht mehr als 0,3 µm hat, und noch bevorzugter die Bindschicht (5) eine Dicke im Bereich von 0,01 bis 0,15 µm hat.

9. Hartlötblechprodukt nach einem der Ansprüche 1 oder 4 bis 8, wobei das Kernblech (1) aus einer Aluminiumlegierung besteht, und das Kernblech (1) vorzugsweise aus einer Aluminiumlegierung besteht, die aus der Gruppe bestehend aus Legierungen der AA3xxx-, AA5xxx- und AA6xxx-Serie gewählt wurde.

10. Hartlötblechprodukt oder Hartlötprodukt nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei die Schicht (2) oder Plattierschicht (2) und alle dazu äußeren Schichten (3, 4, 5) ein Metalllot für einen Hartlötvorgang bilden und eine Zusammensetzung mit der Maßgabe haben, dass das Mol-Verhältnis von Ni:Sn im Bereich von 10: (0,5 bis 9) liegt, und vorzugsweise mit der Maßgabe, dass das Mol-Verhältnis von Ni:Sn im Bereich von 10: (0,5 bis 6) liegt.

11. Hartlötblechprodukt oder Hartlötprodukt nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei die Schicht (2) oder Plattierschicht (2) und alle dazu äußeren Schichten (3, 4, 5) ein Metalllot für einen Hartlötvorgang bilden und eine Zusammensetzung haben, die, in Gewichtsprozent, wenigstens enthält:

Si im Bereich von 5 bis 14%,

Ni im Bereich von 0,03 bis 8%,

Bi im Bereich von höchstens 0,3%,

Sb im Bereich von höchstens 0,3%,

Sn im Bereich von 0,01 bis 7%,

Zn im Bereich von höchstens 0,3%,

Mg im Bereich von höchstens 5%,

Restaluminium und unvermeidbare Verunreinigungen, mit der Maßgabe, dass das Mol-Verhältnis von Ni:Sn im Bereich von 10: (0,5 bis 9) liegt.

12. Hartlötblechprodukt nach einem der Ansprüche 1 oder 4 bis 11, wobei das Hartlötblechprodukt nach dem Hartlöten eine Korrosionsbeständigkeit von 7 Tagen oder mehr in einem SWAAT-Test mit Perforationen gemäß ASTM G-85 hat.

13. Verfahren zur Herstellung eines Aluminiumhartlötprodukts, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:

(a) Bereitstellen der Schicht (2) aus einer Aluminiumlegierung, die Silizium in einer Menge im Bereich von 4

bis 14 Gew.-% enthält,

(b) Aufbringen einer Metallschicht (4), die Nickel oder eine Nickellegierung enthält, auf wenigstens eine Außenfläche der Schicht (2),

(c) Aufbringen einer Metallschicht (3), die Zinn oder eine Zinnlegierung enthält, auf die Außenfläche der Schicht (4), die Nickel oder eine Nickellegierung enthält, und

(d) Unterziehen der Schichten (2-4), vor jedem Hartlötzyklus, einer Diffusionsglühbehandlung, indem die Schichten (2-4) bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 500°C über einen Zeitraum von 1 Sekunde bis 300 Minuten gehalten werden, um auf der Außenfläche die Schichten (2-4) in eine Diffusionsschicht (3) mit einer Nickel-Zinn-Legierung im Vorhartlötzustand umzuwandeln.

14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei die Metallschicht (4), die Nickel oder eine Nickellegierung enthält, mithilfe eines Plattierungsverfahrens aufgebracht wird, und vorzugsweise mithilfe eines elektrolytischen Plattierungsverfahrens.

15. Verfahren nach Anspruch 13, wobei die Metallschicht (4), die Nickel oder eine Nickellegierung enthält, mithilfe eines Verfahrens aufgebracht wird, das aus der Gruppe bestehend aus PVD, CVD und thermischem Spritzen gewählt wurde.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, wobei die Metallschicht, die Zinn oder eine Zinnlegierung enthält, mithilfe eines Plattierungsverfahrens aufgebracht wird, und vorzugsweise mithilfe eines elektrolytischen Plattierungsverfahrens.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 16, wobei die Metallschicht, die Nickel oder eine Nickellegierung enthält, mithilfe eines Verfahrens aufgebracht wird, das aus der Gruppe bestehend aus PVD, CVD und thermischem Spritzen gewählt wurde.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 17, wobei die Diffusionsglühbehandlung in einer Schutzatmosphäre ausgeführt wird.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 18, wobei die Diffusionsglühbehandlung in einem Temperaturbereich von 230 bis 350°C ausgeführt wird.

20. Verfahren nach Anspruch 19, wobei die Diffusionsglühbehandlung in einem Temperaturbereich von 230 bis 350°C für eine Durchwärmzeit im Bereich von 1 bis 600 Sekunden ausgeführt wird, und vorzugsweise für eine Durchwärmzeit im Bereich von 1 bis 300 Sekunden.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 20, wobei die Schicht (2) und alle dazu äußeren Schichten ein Metalllot für einen Hartlötvorgang bilden und eine Zusammensetzung mit der Maßgabe haben, dass das Mol-Verhältnis von Ni:Sn im Bereich von 10: (0,5 bis 9) liegt, und vorzugsweise mit der Maßgabe, dass das Mol-Verhältnis von Ni:Sn im Bereich von 10: (0,5 bis 6) liegt.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 21, wobei die Schicht (2) und alle dazu äußeren Schichten zusammengenommen ein Metalllot für einen Hartlötvorgang bilden und eine Zusammensetzung aufweisen, die, in Gewichtsprozent, wenigstens enthält:

Si im Bereich von 5 bis 14%,

Ni im Bereich von 0,03 bis 8%,

Bi im Bereich von höchstens 0,3%,

Sb im Bereich von höchstens 0,3%,

Sn im Bereich von 0,01 bis 7%,

Zn im Bereich von höchstens 0,3%,

Mg im Bereich von höchstens 5%,

Restaluminium und unvermeidbare Verunreinigungen, mit der Maßgabe, dass das Mol-Verhältnis von Ni:Sn im Bereich von 10: (0,5 bis 9) liegt.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 22, wobei die Schicht (2) aus einer Aluminiumlegierung der AA4000-Serie besteht.

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 23, wobei die Schicht (2) ein Aluminiumlegierungsblech ist, das an ein Kernblech (1) gekoppelt ist, das aus einer Aluminiumlegierung zur Bildung eines Hartlötblechprodukts besteht, und das Kernblech (1) vorzugsweise aus einer Aluminiumlegierung besteht, die aus der

Gruppe bestehend aus Legierungen der AA3xxx-, AA5xxx- und AA6xxx-Serie gewählt wurde.

25. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 24, wobei vor der Plattierung gemäß Schritt (b) auf der Außenfläche der Aluminiumschicht (2) eine Zink enthaltende Bindschicht (5) aufgebracht wird.

26. Verfahren nach Anspruch 25, wobei vor der Plattierung gemäß Schritt (b) auf der Außenfläche der Aluminiumschicht (2) eine Zink enthaltende Bindschicht (5) aufgebracht wird, wobei die Bindschicht (5) eine Dicke von nicht mehr als 0,5 μm hat, und die Bindschicht (5) vorzugsweise eine Dicke von nicht mehr als 0,3 μm hat.

27. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 26, wobei die Diffusionsglühbehandlung dazu dient, eine Nickel enthaltende Schicht (4) auf der Außenfläche der Schicht (2) zu bilden und eine Nickel-Zinn-Legierung enthaltende Diffusionsschicht (3) auf der Außenfläche der Nickel enthaltenden Schicht (4) zu bilden.

28. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 27, wobei die Diffusionsschicht (3) eine Dicke im Bereich von etwa 0,2 bis 0,6 μm hat.

29. Anordnung von Bauteilen, die durch Hartlötung zu verbinden sind, wobei wenigstens einer der Bauteile ein Hartlötblechprodukt oder Hartlötprodukt nach einem der Ansprüche 1 bis 12 ist, oder das Produkt, das durch das Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 28 erzielt wird.

30. Anordnung nach Anspruch 29, wobei die Bauteile mittels eines Hartlötvorgangs unter Schutzatmosphäre ohne ein Hartlötflussmittel zu verbinden sind.

31. Anordnung nach Anspruch 29 oder 30, wobei wenigstens einer der Bauteile ein Material enthält, das aus der Gruppe bestehend aus Stahl, aluminisiertem Stahl, rostfreiem Stahl, plattiertem oder beschichtetem Stahl, plattiertem oder beschichtetem rostfreiem Stahl, Bronze, Messing, Nickel, Nickellegierung, Titan und plattiertem oder beschichtetem Titan gewählt wurde.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

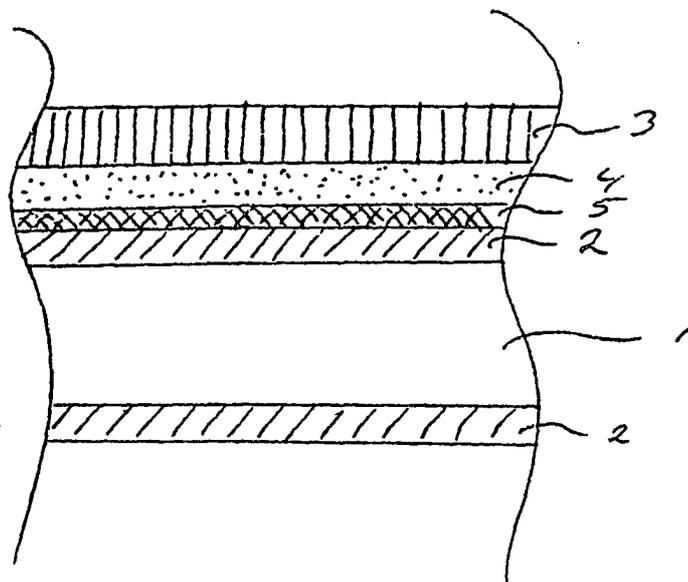


Fig. 1