

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 2 部門第 2 区分

【発行日】平成21年9月3日(2009.9.3)

【公表番号】特表2002-507488(P2002-507488A)

【公表日】平成14年3月12日(2002.3.12)

【出願番号】特願2000-537672(P2000-537672)

【国際特許分類】

B 2 3 K 35/363 (2006.01)

B 2 3 K 1/00 (2006.01)

B 2 3 K 1/19 (2006.01)

B 2 3 K 103/10 (2006.01)

【F I】

B 2 3 K 35/363 H

B 2 3 K 1/00 3 3 0 L

B 2 3 K 1/19 E

B 2 3 K 103:10

【誤訳訂正書】

【提出日】平成21年7月14日(2009.7.14)

【誤訳訂正 1】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】新規フラックス

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルミニウムおよびアルミニウム合金のろう付け法において、フラックスを固形又は有機懸濁液として使用し、前記フラックスがフルオロ亜鉛酸カリウムおよび／またはフルオロ亜鉛酸セシウムを 50 質量％またはそれ以上の量で含有し、かつ温度 420 ～ 590 の範囲でろう付けを行う、アルミニウムおよびアルミニウム合金のろう付け法。

【請求項 2】 フラックスがフルオロ亜鉛酸カリウムおよび／またはフルオロ亜鉛酸セシウムからまたはフルオロ亜鉛酸カリウムおよび／またはフルオロ亜鉛酸セシウムおよび助剤からなる、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 フルオロ亜鉛酸カリウムおよび／またはフルオロ亜鉛酸セシウムに加えてフルオロアルミニウム酸カリウムまたはフルオロアルミニウム酸セシウムが含まれており、かつこのフルオロアルミニウム酸カリウムまたはフルオロアルミニウム酸セシウムは 100 質量％に対する残分である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】 フラックスが付加的に助剤をフラックスの全質量に対して 10 ～ 90 質量％の量で含有する請求項 1 または 3 記載の方法。

【請求項 5】 助剤を、結合剤、ろう合金、ろう合金前駆体、有機液体及び懸濁液安定化剤からなる群から選択する、請求項 4 記載の方法。

【請求項 6】 ろう合金前駆体を、珪素、銅、亜鉛、ゲルマニウム、フルオロ珪酸カリウムまたはフルオロ珪酸セシウムからなる群から選択する、請求項 5 記載の方法。

【請求項 7】 フラックスをアルコール性懸濁液の形で使用する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 8】 調節された雰囲気中でろう付けするか、または非酸化性火炎中でろう付けする請求項 1 記載の方法。

【請求項 9】 アルミニウムの Mg - 含有合金をろう付けする、請求項 1 記載の方法

。

【請求項 10】 フルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩 5 ~ 95 質量%および珪素、銅、亜鉛およびゲルマニウムからなる群から選択されたるろう合金またはろう合金前駆体、またはフルオロ珪酸アルカリ金属塩 5 ~ 95 質量%を含有するか、これらからなり、かつフルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩がフルオロ亜鉛酸カリウムまたはフルオロ亜鉛酸セシウムである、フラックス。

【請求項 11】 フルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩 5 ~ 90 質量%、ろう合金前駆体 5 ~ 90 質量%およびフルオロアルミニウム酸カリウム 5 ~ 90 質量%を含有するかまたはこれらからなる、請求項 10 記載のフラックス。

【請求項 12】 請求項 10 記載のフラックスと、結合剤、有機液体及び懸濁液安定化剤からなる群から選択された助剤とからなるフラックスであって、その際、助剤がフラックスの全質量に対して 10 ~ 90 質量%の量で含有されているフラックス。

【請求項 13】 50 質量%またはそれ以上の量のフルオロ亜鉛酸カリウムおよび/またはフルオロ亜鉛酸セシウムと、100 質量%までの残分としてのフルオロアルミニウム酸カリウムまたはフルオロアルミニウム酸セシウムとからなるフラックス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明はアルミニウムおよびアルミニウム合金のろう付けのための新規フラックス、ろう付け法およびろう付けされた部材に関する。

【0002】

アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる部材の構造群（例えば、自動車用冷却器または熱交換器）はこれらの部材のろう付け（硬質ろう付け）により製造することができる。相互にろう付けすべき部材の表面から酸化物付着物を除去するフルオロアルミニウム酸をベースとするフラックスを使用することが有利である。フルオロアルミニウム酸カリウムをベースとするフラックスはアルミニウムまたはマグネシウム低含量のアルミニウム合金のために特に好適である。そのような方法は英国特許第 1 4 3 8 9 5 5 号明細書中に開示されている。相応するフラックスの製造は例えば、US - A 4 4 2 8 9 2 0 (Willenberg) および US - A 5 3 1 8 7 6 4 (Meshri) に、並びに US - A 4 5 7 9 6 0 5 (Kawase) に記載されている。

【0003】

フルオロアルミニウム酸のセシウム塩を含有するフラックスは例えば US - A 4 6 7 0 0 6 7 (Suzuki) および US - A 5 1 7 1 3 7 7 (Shimizu) に記載されている。付加的にフルオロアルミニウム酸カリウム - フラックスを含有してよい、この種のフラックスは、特に高いマグネシウム含量のアルミニウム合金のろう付けに好適である。

米国特許第 4 9 0 6 3 0 7 号明細書はアルミニウム合金からなる部材のろう付け法を記載している。実施形によれば  $K_2SiF_6$ 、 $ZnF_2$ 、 $NaF$  および  $AlF_3$  を含有するフラックスを使用することが記載されている。ろうメッキされた部材をろう付けしている。

。

【0004】

ろう付けの際には、結合すべき部材上にフラックス（例えば、懸濁液の形で）並びにろう合金を担持するよう实施方式。部材を所望の位置に組み立て、加熱する。最初に、フラックスが溶け、表面を精製し、次いでろうが溶ける。引き続き、これらの部材を冷却する。

【0005】

US - A 5 1 9 0 5 9 6 は、フラックスにろう合金の代わりに、ろう付けする際にアルミニウムと共融混合物を形成する金属を添加することができることを教示している。好適な金属は銅、亜鉛およびゲルマニウム、特に珪素である。一定のフルオロ珪酸金属塩を一定量で添加することは、ろう合金を必要ないものとする (EP - A - 8 1 0 0 5 7 およびドイツ特許出願第 1 9 6 3 6 8 9 7 . 9 号明細書参照)。前記の特許出願明細書中には、

フルオロ珪酸カリウムを 6 ~ 50 質量%含有している、フルオロアルミニウム酸カリウム - フラックスおよびフルオロ珪酸カリウムの混合物は、ろう合金を不必要なものとする、ということが開示されている。

#### 【0006】

冒頭に記載されている、英国特許第 1438955 号明細書は、5 モル%までの、少量のフッ化亜鉛アルカリ金属塩はフラックス中で容認されうる、ということを記載している。しかしながら、その存在は融点の低下に関して決して利点をもたらさず、むしろ全てのものは融点を上昇させる効果を有していると思われる。US - A 4645119 (Haramaki) は、 $ZnF_2$  3 ~ 30 質量%を、場合により  $KZnF_3$  の形で含有する、フルオロアルミニウム酸カリウムをベースとするフラックスを開示する。フッ化亜鉛はろう付け温度で分解し、この金属亜鉛は相互にろう付けすべき部材のろう付けした部分をまたは全表面を被覆し、アルミニウムに改良された耐腐食性を付与する。

#### 【0007】

本発明の課題は、新規適用法並びにこのために適用可能な新規のフラックスを提供することである。この課題は、本発明による方法、新規融剤および新規フラックスにより解決する。

#### 【0008】

錯体フッ化物をベースとするフラックスの使用下にアルミニウムおよびアルミニウム合金をろう付けするための本発明による方法は、フラックスがフルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩、またはアルカリ金属フッ化物およびフッ化亜鉛の混合物を融剤として含有し、温度 420 ~ 590 の範囲でろう付けを行うことからなり、この際アルカリ金属はカリウム、セシウムまたはルビジウムを表す。

#### 【0009】

フルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩もしくはアルカリ金属フッ化物およびフッ化亜鉛の混合物が、この温度でフラックス作用を示すということは、予期しえない認識であった。意外にも、フルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩は、使用したフルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩の融点よりかなり低い温度でろう付けを実施する場合にも、フラックスとして作用する。 $KZnF_3$  および  $K_2ZnF_4$  の融点は、例えば 870 および 737 であり、600 を下回る温度では全くろう付けの工程には入らないはずである。次の説明を行うことができる：ろう形成成分、例えば珪素の存在において、Al - Si - 共融混合物が生じる。これは電気化学的工程によりフルオロアルミニウム酸アルカリ金属塩 - フラックスをその場で形成し；例えば  $KZnF_3 + Al$  (Al - Si - 合金から) が  $KAlF_4$  または  $KF$  および  $AlF_3$  と Zn - 金属との形成下に反応すると理解される。しかしながら、このことはろう付け工程および Zn の形成のような現象を説明するための、解説的試みであるに過ぎない。

#### 【0010】

1 種または複数種のアルカリ金属フッ化物とフッ化亜鉛との混合物は使用可能なろう付けを生じる。アルカリ金属フッ化物対フッ化亜鉛のモル比は約 1 : 1 の範囲、例えば 1 : 1.05 ~ 1.05 : 1、である。しかしながら、両方の成分の一方が大過剰で存在してもよく、特にフッ化亜鉛が大過剰であってよい。しかしながら、フルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩はより良好なろう付けを生じるので、フルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩を使用するのが有利である。

#### 【0011】

"フルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩"という概念は、一般式  $(MF)_x \cdot (ZnF_2)_y$ 、(式中、 $M = K, Rb, Cs$ 、および  $0 < x \leq 4$  並びに  $0 < y \leq 4$ ) の化合物を包含する。"アルカリ金属フッ化物"とは、カリウム、ルビジウムおよびセシウムのフッ化物を包含する。

#### 【0012】

有利には、 $x$  および  $y$  は整数であり、すなわち相互に独立して 1、2、3 または 4 であり；しかしながら、 $x$  および  $y$  は相互に亜化学量論比 (substoechiometriches Verhaeltn

is)であってもよい。その場合、 $x$ 、 $y$ またはこれら両方が0より大きく、しかしながらいずれも整数を示さない。この場合は $y$ が $x$ より大きいのが有利である。

【0013】

概念"フラックス"は本発明の範囲においては、ろう付けの際に所望される表面清浄作用（特に酸化物層の除去）を示す全ての化合物を包含する。このフラックスはフルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩からなっており；他のフラックスは含有されていない。このフラックスはフルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩と共に他のフラックスを有していてもよい。例えばこのフラックスはフルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩とフルオロアルミニウム酸アルカリ金属塩、例えばフルオロアルミニウム酸カリウムおよび/またはフルオロアルミニウム酸セシウムとの混合物であってもよい。フルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩は純粋な化合物であってもよいし、フルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩の混合物であってもよい。例えば純粋なフルオロ亜鉛酸カリウムまたは純粋なフルオロ亜鉛酸セシウムを使用することができる。この際、これは1相または複数の相で存在する化合物であってもよい。例えば、純粋な $KZnF_3$ または $KZnF_3$ および $K_2ZnF_4$ の混合物を使用することができる。しかしながら、異なるアルカリ金属カチオンを有する相応する混合物を使用することもできる。

【0014】

有利なフルオロ亜鉛酸塩はフルオロ亜鉛酸カリウムおよびフルオロ亜鉛酸セシウムである。勿論、これらは混合物としても含有されていてよい。

【0015】

フルオロ亜鉛酸セシウムを唯一のフルオロ亜鉛酸塩として含有している場合、これは5質量%以上の量で存在する。フラックス中にフルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩を30質量%より多量に、特に50質量%以上含有するのが有利である。パーセンテージによる記載は使用したフラックスを100質量%として、これに基づく。これが純粋なフルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩 - フラックスでない場合、他のフラックス、特にフルオロアルミニウム酸カリウムおよび/またはフルオロアルミニウム酸セシウムをベースとするフラックスは、この混合物の100質量%に対する残分である。

【0016】

このフラックスは助剤を添加することなく、そのものとして多方面に使用することができる。例えばろうメッキしたアルミニウム板を純粋なフラックスでろう付けすることができる。使用調製済みの組成物は、所望の場合にはフラックスの他に助剤を包含してよい。このフラックスは例えば結合剤、分散化剤、ろう合金、ろう合金 - 前駆体、ろう形成材料、例えばフルオロ珪酸金属塩、特にフルオロ珪酸アルカリ金属塩、または安定化剤のような助剤を包含してよい。本発明による方法においては、純粋なフルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩からなるフラックス、並びに付加的にフルオロアルミニウム酸カリウムおよび/または助剤を含有するフラックスが非常に良好に適用可能である。

【0017】

フラックス中に結合剤が含有されている場合、これは有利には10～90質量%の量で含有されている。ろう合金がフラックス中に含有されている場合、これは有利に25～75質量%の量で含有されている。このフラックスはUS特許第5100048および同第5190596中に記載されているように、ろう形成金属、例えば珪素、銅またはゲルマニウムを含有してよい。これらは、約10～約80質量%の量で含有されている。前記の量に関する記載は、下回っても、上回ってもよい。効果的に有効な最少量または最大量は手動実験（ろう付け実験）により調べることができる。

【0018】

ろう合金 - 前駆体はフルオロ珪酸金属塩、例えばフルオロ珪酸アルカリ金属塩、例えばヘキサフルオロ珪酸カリウムを含有してよい。これを含有している場合、この量は有利に5～95質量%の範囲である。

【0019】

前記パーセンテージの記載は使用した全フラックスを100質量%として、これに関連づける。

## 【 0 0 2 0 】

DE - 出願 1 9 6 3 6 8 9 7 . 9 中に記載されているように、フラックスが  $K_2SiF_6$  を少なくとも 6 質量 % 含有している場合、ろう 不含で ろう 付けすることができる。EP - A - 8 1 0 0 5 7 によれば、この同じことは、フルオロ珪酸金属塩、例えば  $Cs_2SiF_6$ 、 $CsHSiF_6$ 、または  $CsKSiF_6$ 、を 7 ~ 1 5 質量 % 含有する、フラックスにも該当する。 $K_2SiF_6$  においては、このために 2 5 ~ 5 0 質量 % が、更には 7 5 質量 % までが有利である。しかしながら、フルオロ珪酸金属塩がわずかな量で、例えば 1 から 6 質量 % 未満までの量で、フラックス中に含有されている場合でも、フラックス特性は ろう 付けすべき表面の湿潤特性に関して、並びにフラックスの融点に関してプラスに影響を与える。

## 【 0 0 2 1 】

懸濁液の形でフラックスを使用することを計画する場合、懸濁液を安定化する分散剤を含有していてもよい。

## 【 0 0 2 2 】

このフラックスはアルミニウムまたはアルミニウム合金からなる結合すべき部材上に公知法で担持することができる。静電的噴霧技術を基礎とする乾燥適用はフラックスの良好な流動体化特性により可能である。選択的に、フラックスを水性または有機懸濁液の形で、またはペーストとして結合すべき部材上に適用することも可能である。水性または有機懸濁液はフラックスを有利に 1 5 ~ 7 5 質量 % 含有する。有機液体、有利には通常有機溶剤として使用される物質、例えばアルコール、特にメタノール、エタノール、プロパノールまたはイソプロパノール並びにポリオール、中のフラックスの懸濁液も使用することができる。他の有機液体（キャリアー）、はエーテル、例えばジエチレングリコールモノブチルエーテル、ケトン、例えばアセトン、アルコール、ジオールまたはポリオールのエステルである。ペーストとして適用するための結合剤は、例えばエチルセルロースである。有機溶剤、例えばアセトン中に可溶性である、膜形成剤、通常ポリマーを用いて、フラックスを場合により ろう または ろう 前駆体と共に部材上に担持することができ、溶剤の蒸発後に強固に接着するフィルムが生じる。好適なポリマーは、例えば（メタ - ）アクリレートである。次いで、ろう 付けの際に膜形成剤は蒸発する。

## 【 0 0 2 3 】

適用の際に、必要である場合、ろう 合金はフラックス中に含有されていてよく（添加混合粉末として）、ろう 付けされるべき部材上にメッキとしてすでに担持されていてよく、またはフラックスに付加的に担持されてもよい。

## 【 0 0 2 4 】

ろう 付け温度は使用した ろう または ろう 形成金属または ろう 形成物質に依存する。ろう 合金 - 液化温度（liquidus temperature）が 4 5 0 を下回る場合は、軟質 ろう 付け（="soldering"）の定義に相当し、それを越えると硬質 ろう 付け（="brazing"）に相当する。低温溶融 ろう、例えばすでに 3 9 0 から溶融する亜鉛 - アルミニウム - ろう またはすでに 4 5 0 から溶融する純粋な亜鉛 - ろう を ろう 付けに使用することができる。他の ろう は高温で ろう 付けすることができる。Al - Si - [Cu] - ろう は [ 5 3 0 ] から、もしくは 5 7 5 から使用することができる。

## 【 0 0 2 5 】

一般には、6 0 0 までの ろう 温度が十分である。有利には 3 9 0 ~ 6 0 0 で、特に 4 2 0 ~ 5 9 0 で ろう 付けする。この際、周囲圧で実施する。例えば真空中での、フラックスの蒸発下での、例えば特開平 3 - 0 9 9 7 9 5 号明細書中に記載されているような ろう 付けは本願発明の範囲ではない。火炎 ろう 付けまたは炉 ろう 付けを、特に不活性雰囲気中で（例えば、 $N_2$  - 雰囲気中で）実施できる。

## 【 0 0 2 6 】

本発明による方法のために、公知フラックスを使用することができる。日本特許出願 7 1 / 2 9 3 6 9 9 は例えば、一定のモル比のフルオロ亜鉛酸カリウムからなるフラックスを開示している。US - A 4 6 4 5 1 1 9 はフルオロアルミニウム酸カリウムをベースと

し、フルオロ亜鉛酸カリウムも含有するフラックスを開示している。このフルオロ亜鉛酸カリウムは腐食を改善するための添加物として使用されるのであり、フラックスとしてではない。ヨーロッパ特許出願 E P - A - 0 6 5 9 5 1 9 はアルミニウムろう付けのためのフラックスを開示しており、このフラックスはフッ化カリウム、フッ化亜鉛およびフッ化アルミニウムを一定の範囲内で含有する。ここでもフルオロ亜鉛酸カリウムを含有することが可能である。

【 0 0 2 7 】

次に本発明方法に使用可能であり、同様に本発明の課題である新規フラックスを記載する。

【 0 0 2 8 】

本発明の課題は、アルミニウムおよびアルミニウム合金のろう付けに使用可能なフラックスであり、このフラックスはフルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩およびろう合金または特にろう合金前駆体を含有しており、場合によりフルオロアルミニウム酸アルカリ金属塩および場合により助剤を含有するか、またはこれらからなり、アルカリ金属とは、カリウム、セシウムおよびルビジウムである。有利なフルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩はフルオロ亜鉛酸カリウムおよび / またはフルオロ亜鉛酸セシウムであり ; 有利なろう合金前駆体は珪素、銅、亜鉛またはゲルマニウムまたはフルオロ珪酸金属塩、有利にフルオロ珪酸アルカリ金属塩、特にフルオロ珪酸カリウムおよび / またはフルオロ珪酸セシウムである。所望の場合、常用の助剤、例えば結合剤、キャリアーまたは安定化剤を含有してよい。フルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩はすでに 2 質量 % からろう挙動にプラスの影響を確認可能である。助剤、例えば結合剤をフラックスの全量に対して 1 0 ~ 9 0 質量 % の量で含有してよい。フラックスは実施形においては有利にフルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩を ( 唯一のフラックス作用を有する成分として ) 5 ~ 9 5 質量 % の量で、およびろうまたはろう前駆体を 5 ~ 9 5 質量 % の量で含有するか、またはこれらからなり、この際アルカリ金属はカリウム、セシウムまたはルビジウムである。

【 0 0 2 9 】

フラックス中にフルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩およびろう合金またはろう合金前駆体に加えて、更にフルオロアルミニウム酸アルカリ金属塩を含有している場合、この量は有利にフルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩 5 ~ 9 0 質量 % 、 ろうまたはろう金属前駆体 5 ~ 9 0 質量 % およびフルオロアルミニウム酸アルカリ金属塩 5 ~ 9 0 質量 % である。このフラックスはこれらの成分からなっているとしてもよく、または助剤をフラックスの全量に対して 1 0 ~ 9 0 質量 % の量で含有してよい。特に有利な実施形によれば、フラックスはフルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩、フルオロアルミニウム酸アルカリ金属塩並びに少なくとも 1 種のろう金属前駆体を含有する。有利なフルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩はフルオロ亜鉛酸カリウムおよびフルオロ亜鉛酸セシウムであり、有利なろう合金は珪素、ゲルマニウム、亜鉛または銅またはフルオロ珪酸アルカリ金属塩、有利にはフルオロ珪酸カリウムまたはフルオロ珪酸セシウムである。このフラックスは前記成分からなっている。フルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩は有利に 2 ~ 2 0 質量 % 、 フルオロアルミニウム酸アルカリ金属塩は 2 0 ~ 8 0 質量 % の量でおよびろう合金前駆体は 1 0 ~ 5 0 質量 % の量でフラックス中に含有されている。所望の場合には常用の助剤、例えば結合剤、キャリアーまたは安定化剤 ( 懸濁液用 ) を含有してよく、有利にはフラックスの全量に対して 3 0 ~ 7 0 質量 % の量で含有する。

【 0 0 3 0 】

更に、本発明の課題はフラックスであり、このフラックスはアルミニウムおよびアルミニウム合金のろう付けに使用可能であり、かつフルオロ亜鉛酸セシウムを 5 質量 % より多く、有利には 5 モル % より多く、しかしながら 1 0 0 質量 % 未満、並びにフルオロアルミニウム酸カリウムまたはフルオロアルミニウム酸セシウムを 1 0 0 質量 % に対する残分として含有する。このフラックスはフルオロ亜鉛酸セシウムを有利に 3 0 質量 % より多く、特に 5 0 質量 % 以上含有する。所望の場合には常用の助剤、例えば結合剤、キャリアーまたは安定化剤を含有してよい、このフラックスの利点は、マグネシウム含有アルミニ

ウム合金をも非常に良好にろう付けすることができるということである。このことはセシウムカチオンに起因する。従って、選択的にフルオロ亜鉛酸カリウムとフルオロアルミニウム酸セシウムまたはフルオロ亜鉛酸セシウムとの混合物も非常に良好に使用可能である。

#### 【 0 0 3 1 】

本発明によるフラックスもしくは本発明によるフラックスの使用下にアルミニウムまたはアルミニウム合金からなるろう付けされた部材からなる構造群も製造することができる。

#### 【 0 0 3 2 】

必要なフルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩の製造は、種々の方法で行うことができる。例えば、アルカリ金属フッ化物、例えばフッ化セシウムまたはフッ化カリウム、をフッ化亜鉛と所望の比で溶解する。選択的に水溶液中で作業することもできる。こうして、アルカリ金属フッ化物およびフッ化亜鉛の水溶液からフッ化亜鉛アルカリ金属塩の形成下に反応させ、析出したフッ化亜鉛アルカリ金属塩を所望の場合単離する。このためには所望の場合酸化亜鉛および水性 H F から新たに製造されたフッ化亜鉛 - 溶液を、所望の場合水酸化カリウムおよび水性 H F から新たに製造されたフッ化カリウム溶液と反応させる。後処理は析出した固体物質を上澄み水溶液から分離し、次いで乾燥するというように実施する。その他の方法としてはアルカリ金属ビフルオリド（すなわち、H F およびアルカリ金属フッ化物の付加物）の溶液を酸化亜鉛と反応させることも考慮する。こうして、アルカリ金属フッ化物および / またはフッ化亜鉛を、他のアルカリ金属塩もしくは亜鉛塩を H F またはアルカリ金属ビフルオリドまたはアンモニウムビフルオリドを用いて塩交換することにより溶液中で生じさせることができる。

#### 【 0 0 3 3 】

熱分析および X 線分析に基づく、相ダイアグラムに関するインフォメーションは、O. Schmidt-Dumont および Horst Borst Bornefeld (Z. anorg. allgem. Chem. 287 (1956) , 120-137) 中に記載されている。C s <sub>4</sub> Z n <sub>3</sub> F <sub>10</sub> に関する情報は、D. Babel により記載されている (Z. Naturforsch. 20a (1965), 165-166)。フルオロ金属酸塩の新規製法は、M. K. Chaudhuri, S. K. Ghosh および Z. Hiese (J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1984), 1763-1964) により記載されている。

#### 【 0 0 3 4 】

公知技術において受け止められているのとは異なり、フルオロ亜鉛酸アルカリ金属塩は、600 以下の温度でのアルミニウムろう付けもしくはアルミニウム合金、例えば Mg - Al - 合金のろう付けにおいて、フラックスとして好適である。フラックス蒸気での真空中での作業は必要ない。残留物は腐食性ではなく、その上に塗料を塗ることができる。公知フラックスの多様さが予期されなかったほどに広がる。

#### 【 0 0 3 5 】

次に、実施例につき本願を詳細に説明するが、本願発明はこれにより限定されるものではない。

#### 【 0 0 3 6 】

##### 実施例

##### 実施例 1 :

##### フルオロ亜鉛酸カリウムの製造

酸化亜鉛を水性 H F と反応させて、フッ化亜鉛溶液にする（溶液 1）。溶液 1 を攪拌下に予め製造した K F · H F - 水溶液（K F 23.3 g および H F 16 g からの溶液 2）に添加する。1 時間後攪拌し、析出した固体から濾別する。固体を 110 で換気乾燥棚中で乾燥する。

#### 【 0 0 3 7 】

収率：（理論値の）95.4 %

分析：X R D は純粋な K Z n F <sub>3</sub> を証明する；参照スペクトルで同定。D T A は 650 まで全く相転換を示さない。

## 【 0 0 3 8 】

実施例 2 :

フルオロ亜鉛酸セシウムの製造

CsOH 30 g を水性 HF と反応させて CsF・HF の溶液にする。この溶液に攪拌下に酸化亜鉛 16.3 g を少量当て添加する。後処理は実施例 1 に記載のように行う。

## 【 0 0 3 9 】

収率 : (理論値の) 52.8 %

分析 : Cs 33.9 %、Zn 37.9 %

XRD、参照スペクトルなし。

## 【 0 0 4 0 】

DTA : 多くの開始 (onset)、特に 368.5、558.8 および 664.6。

## 【 0 0 4 1 】

実施例 3

フルオロ亜鉛酸セシウムの製造

CsOH 60 g を水性 HF と反応させて CsF・HF の溶液にする。この溶液に攪拌下に酸化亜鉛 16 g を少量当て添加する。後処理は実施例 1 に記載のように行う。

## 【 0 0 4 2 】

収率 : (理論値の) 52.8 %

分析 : Cs 49.0 %、Zn 27.2 %

XRD、参照スペクトルなし。

## 【 0 0 4 3 】

DTA : 小さい開始 499、メインピーク 583 開始。

## 【 0 0 4 4 】

実施例 4

フルオロ亜鉛酸セシウムの製造

実施例 3 と同様に実施するが、約 90 で 2.5 時間後攪拌する。後処理は実施例 1 に記載のように行う。

## 【 0 0 4 5 】

収率 : (理論値の) 67.3 %

分析 : Cs 58 %、Zn 26.1 %

XRD、参照スペクトルなし。

## 【 0 0 4 6 】

実施例 5

フルオロ亜鉛酸セシウムの製造

CsOH 45 g を水性 HF と反応させて CsF・HF の溶液にする。この溶液に攪拌下に酸化亜鉛 16.3 g を少量当て添加し、約 80 で 2 時間後攪拌する。後処理は実施例 1 に記載のように行う。

## 【 0 0 4 7 】

収率 : (理論値の) 73.5 %

分析 : Cs 85.5 %、Zn 36.2 %

XRD、参照スペクトルなし。

## 【 0 0 4 8 】

DTA : 502.4、556.3 および 586.4 で開始。

## 【 0 0 4 9 】

実施例 6 :

フルオロ亜鉛酸ナトリウムの製造

NaOH 16 g を水性 HF と反応させて NaF・HF の溶液にする。この溶液に攪拌下に酸化亜鉛 32.6 g を少量当て添加する。後処理は実施例 1 に記載のように行う。

## 【 0 0 5 0 】

収率 : (理論値の) 95.0 %



分析：XRD、参照スペクトル201182で同定。

【0051】

DTA：648.4 で開始。

【0052】

実施例7：

フルオロ亜鉛酸ルビジウムの製造

RbOH 20.5 gを水性HFと反応させてRbF・HFの溶液にする。この溶液に攪拌下に酸化亜鉛16.3 gを少量当て添加する。後処理は実施例1に記載のように行う。

【0053】

収率：(理論値の)93.8%

分析：XRD、参照スペクトル201016。

【0054】

DTA：638.6 および683.9 で最大。

【0055】

ろう付けテスト

一般的ろう付け条件：

ろうまたはろうメッキを有しているかまたは有していない、アルミニウムクーボンもしくはAlMg - クーボン[25×25mm]上に、表面上にフラックスの均質な分布を得るために、一定量のフラックスをイソプロパノール1～2滴と共にクーボン表面上にすり込む。引き続き、このクーボンにアルミニウム山形材[約45°、長さ40mm、高さ5mm]を備え、イソプロパノールが蒸発するまで待つ。このクーボンを調節した雰囲気[窒素、露点-40]により満たされた、予加熱したろう炉[ZnAl - ろうにおいては約400、AlSi(Cu) - ろうにおいては約520]中に配置し(いわゆるCAB - 硬質ろう付け(CAB - Brazing))、かつろう付け温度[クーボンと山形材とのろう付け、それぞれのろうにより600まで]に加熱する[いわゆるCAB硬質ろう付け工程]。Nocolok<sup>(R)</sup>はフルオロアルミニウム酸カリウムである。

【0056】

【表1】

フラックス/被覆	3g/m <sup>2</sup> Al3003+ Al-山形材	5g/m <sup>2</sup> Al3003+ Al-山形材	7g/m <sup>2</sup> Al3003+ Al-山形材	5g/m <sup>2</sup> Al3003+ろう+ Al-山形材	5g/m <sup>2</sup> 4050でメッキ したAl+Al- 山形材	10g/m <sup>2</sup> 4050でメッキ したAl+Al- 山形材	10g/m <sup>2</sup> AlMg1+ろう+ AlMg1-山形材	10g/m <sup>2</sup> AlM1+ろう+ Al-山形材	5g/m <sup>2</sup> Al+ろう+ AlMg1-山形材
実施例1からの KZnF <sub>3</sub>				ろう AISi12,100 % までろう接合	非常に良好に ろう接合		Zn-ろう, 1.5 cm ろう接合せず		
実施例2からの CsZnF <sub>3</sub>					不均質なろう 縫合	十分にろう 接合、6分			
実施例3からの CsZnF <sub>3</sub>		ZnAl 5/2, 100 % までろう接合			非常に良好に ろう接合				
実施例4からの Cs <sub>2</sub> ZnF <sub>4</sub>					1.5 cm ろう接合せず	1.5 cm ろう接合せず			
実施例1からのフルオロ 亜鉛酸セラムとSi粉末 (質量比2:1)	非常に良好に ろう接合、 100 %	非常に良好に ろう接合、100 % 過多のろう			非常に良好に ろう接合、100 % 過多のろう		ろう接合せず		
実施例1からのフルオロ 亜鉛酸セラムと AISi- 12ろう(質量比1:1)			非常に良好に ろう接合、 100 %		非常に良好に ろう接合、 100 %				
実施例2からのフルオロ 亜鉛酸セラムと AISi- 12ろう(質量比1:1)					1.5 cm ろう接合せず				
実施例3からのフルオロ 亜鉛酸セラムと AISi- 12ろう(質量比1:1)		1.5 cm ろう接合せず	>90 % ろう接合		非常に良好に ろう接合、 100 %				
KF+ZnF <sub>2</sub> (すり込み)			ろう接合せず		非常に良好に ろう接合、 100 %				
実施例3からのフルオロ 亜鉛酸セラムと K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> (質量比1:2) すり込みとして		15 g/m <sup>2</sup> で 非常に良好に ろう接合							
CsAlF <sub>4</sub> 及び実施例 3からのフルオロ亜鉛 酸セラム				ZnAl 5-ろう 100 %まで、 Zn-ろう 100 %まで			Zn-ろう ろう接合せず		

【 0 0 5 7 】

【 表 2 】

フラックス/被覆	3g/m <sup>2</sup> Al3003 + Al-山形材	5g/m <sup>2</sup> Al3003 + Al-山形材	7g/m <sup>2</sup> Al3003 + Al-山形材	5g/m <sup>2</sup> Al3003 + ろう + Al-山形材	5g/m <sup>2</sup> 4050でメッキ したAl+Al- 山形材	10g/m <sup>2</sup> 4050でメッキ したAl+Al- 山形材	10g/m <sup>2</sup> AIMg1 + ろう + AIMg1-山形材	10g/m <sup>2</sup> AIM1 + ろう + Al-山形材	5g/m <sup>2</sup> Al + ろう + AlMg1-山形材
実施例3からのフルオロ 亜鉛酸セラムと Nocolok®(質量比 1:1の混合物として)				ろう4145 100% ろう 接合			ろう 接合せず	AISI 12 50 % まで ろう 接合	ろう AISi 12 100 % まで ろう 接合
実施例1からのフルオロ 亜鉛酸セラムと K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> (質量比1:2 のすり込みとして)		非常に良好に ろう 接合 100 %							
実施例1からのフルオロ 亜鉛酸セラムと Nocolok®(質量比 1:1の混合物として)				ろう4145 100% まで ろう 接合					
実施例5からのフルオロ 亜鉛酸セラム				100% まで ろう 接合	100% まで ろう 接合				
実施例6からのフルオロ 亜鉛酸ナトリウム						単に点状の ろう 接合			
実施例7からの RbZnF <sub>3</sub>				ろう AISi12 100 % まで ろう 接合	100% まで ろう 接合		15 g/m <sup>2</sup> ろう AISI12 を用いて、 クーポン+山形材 6063 100 % まで ろう 接合	ろう AISi12 を 用いて、 クーポン6063 + Al - 山形材 100 % ろう 接合	
実施例3からのフルオロ 亜鉛酸セラムとSi粉末 (質量比2:1)			良好にろう 接合、60%						
実施例1からのフルオロ 亜鉛酸セラムと Si17フラックス(質量比2:1)			良好にろう 接合、100%						
実施例3からのフルオロ 亜鉛酸セラムと Si17フラックス(質量比2:1)			良好にろう 接合、60%						