



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 217 272** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **B 23 K 1/19, 35/363//B 23 K 103:10**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

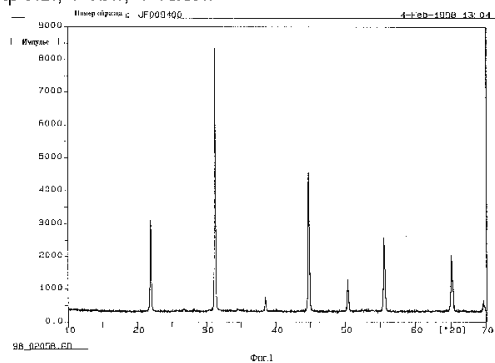
(21), (22) Заявка: 2000126749/02, 23.03.1999
(24) Дата начала действия патента: 23.03.1999
(30) Приоритет: 25.03.1998 DE 19813023.6
(46) Дата публикации: 27.11.2003
(56) Ссылки: EP 0659519 A1, 28.06.1995. EP 0131444 A1, 16.01.1985. US 4906307, 06.03.1990. RU 2030268 C1, 10.03.95.
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 25.10.2000
(86) Заявка РСТ: DE 99/00851 (23.03.1999)
(87) Публикация РСТ: WO 99/48641 (30.09.1999)
(98) Адрес для переписки: 129010, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр.3, ООО "Юридическая фирма Городисский и Партнеры", пат.пов. Ю.Д.Кузнецову, рег.№ 595

(72) Изобретатель: ЗЕЗЕКЕ-КОЙРО Ульрих (DE), ФРЕЗЕ Йоахим (DE), БЕККЕР Андреас (DE)
(73) Патентообладатель: СОЛВЕЙ ФЛУОР УНД ДЕРИВАТЕ ГМБХ (DE)
(74) Патентный поверенный: Кузнецов Юрий Дмитриевич

(54) СПОСОБ ПАЙКИ АЛЮМИНИЯ И АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ, ФЛЮС ДЛЯ ПАЙКИ АЛЮМИНИЯ И АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ (ВАРИАНТЫ)

(57) Изобретение может быть использовано при изготовлении конструктивных элементов из алюминия и его сплавов. Используют флюс, содержащий фтороцинкат щелочного металла или смесь фторида щелочного металла и фторида цинка. Проводят пайку при температуре 420-590°C. В качестве щелочного металла применяют калий, или цезий, или рубидий. Могут быть использованы дополнительно флюсы на основе фтороалюмината калия. Флюс может содержать дополнительно металл припоя. Флюс на основе фтороцинката щелочного металла оказывает действие не только как флюс, но и улучшает паяемую поверхность, осаждая на ней цинк и фтороалюминаты

щелочного металла, что способствует повышению качества пайки. 5 с. и 14 з.п. ф-лы, 7 ил., 1 табл.





RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 217 272** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **B 23 K 1/19, 35/363//B 23 K**
103:10

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2000126749/02, 23.03.1999
(24) Effective date for property rights: 23.03.1999
(30) Priority: 25.03.1998 DE 19813023.6
(46) Date of publication: 27.11.2003
(85) Commencement of national phase: 25.10.2000
(86) PCT application:
DE 99/00851 (23.03.1999)
(87) PCT publication:
WO 99/48641 (30.09.1999)
(98) Mail address:
129010, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, str.3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i
Partnery", pat.pov. Ju.D.Kuznetsovu, reg.№ 595

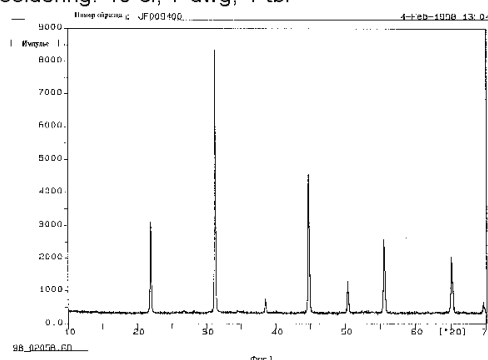
(72) Inventor: ZEZEKE-KOJRO Ul'rikh (DE),
FREZE Joakhim (DE), BEKKER Andreas (DE)
(73) Proprietor:
SOLVEJ FLUOR UND DERIVATE GMBH (DE)
(74) Representative:
Kuznetsov Jurij Dmitrievich

(54) **METHOD FOR SOLDERING ALUMINUM AND ITS ALLOYS, FLUX FOR SOLDERING ALUMINUM AND ITS ALLOYS (VARIANTS)**

(57) Abstract:

FIELD: manufacture of constructional members of aluminum and its alloys.
SUBSTANCE: method comprises steps of using flux containing fluorozincate of alkali metal or mixture of fluoride of alkali metal and zinc fluoride; performing soldering in temperature range 420 -590 C; using potassium, cesium or rubidium as alkali metal; possibly using in addition fluxes on base of potassium fluoroaluminate. Flux may contain in addition metal of solder. Flux on base of fluorozincate of alkali metal acts not only as flux itself but also it enhances soldered surface due to depositing onto it zinc and fluoroaluminates of alkali

metal. EFFECT: enhanced quality of soldering. 19 cl, 7 dwg, 1 tbl



Изобретение относится к флюсу для пайки алюминия и сплавов алюминия; к способу пайки и полученным посредством пайки конструктивным узлам.

Конструктивные узлы (например, радиаторы для автомобильных двигателей или теплообменники), состоящие из деталей из алюминия или алюминиевых сплавов, можно изготовить путем пайки (пайки твердым припоем) деталей этих узлов. При этом используют, предпочтительно, флюс на основе фтороалюмината, который освобождает поверхность спаиваемых друг с другом деталей от окисных слоев. Флюсы на основе фтороалюмината калия особенно подходят для алюминия или обедненных магнием алюминиевых сплавов. Такой способ опубликован в патенте Великобритании 1438955. Изготовление соответствующих флюсов описано, например, в патенте США US-A 4428920 и в патенте США US-A 5318764, а также в патенте США US-A 4579605.

Флюсы, которые содержат фтороалюминаты цезия, описаны, например, в патенте США US-A 4670067 и в патенте США US-A 5171377. Такие флюсы, которые дополнительно могут также содержать фтороалюминаты калия, особенно подходят для пайки алюминиевых сплавов с более высоким содержанием магния.

В патенте США US 4906307 раскрывается способ пайки конструктивных деталей из сплавов алюминия. Согласно одному варианту выполнения предусмотрено, что можно использовать флюс, который содержит K_2SiF_6 , ZnF_2 , NaF и AlF_3 . Пайке подвергали конструктивные детали, покрытые флюсом.

При пайке начинают с того, что на соединяемые детали наносят флюс (например, в форме суспензии). Конструктивные детали соединяют в желательном положении и подвергают нагреву. Вначале расплавляется флюс и очищается поверхность, затем плавится припой. В заключение детали охлаждают.

В патенте США US-A 5190596 сообщается, что вместо металла припоя к флюсу можно добавить металл, который при пайке образует с алюминием эвтектику. Соответствующими металлами являются медь, цинк и германий, в особенности кремний.

Добавка определенных фторосиликатов металлов в определенных количествах может сделать металл припоя излишним (см. Европейский патент EP 810057 и патентную заявку Германии 19636897.9). В последней патентной заявке раскрыто, что смесь фтороалюминат калия-флюс и фторосиликат калия, в которой фторосиликат калия содержится в количестве 6-50 мас.%, делает металл припоя излишним.

В уже упомянутом патентном описании Великобритании 1438955 заявлено, что для флюса можно установить меньшие допуски на цинкофториды щелочных металлов, до 5 моль%. Их присутствие, однако, никоим образом не дало бы никаких преимуществ в отношении понижения точки плавления, все скорее имели бы эффект повышения точки плавления. В патенте США US-A 4645119 описывается флюс на основе фтороалюмината калия, который в случае необходимости содержит 3-30 мас. % ZnF_2 , при необходимости в форме $KZnF_2$. Фторид цинка разрушается при температуре пайки, и

металлический цинк покрывает спаянные детали или всю поверхность спаиваемых друг с другом конструктивных деталей и придает алюминию повышенные коррозионно-защитные свойства.

Задачей данного изобретения является создание нового способа пайки с применением флюса, а также используемого для этого флюса. Эта задача решается с помощью способа согласно изобретению, состава флюса и флюсующей добавки.

Эта задача решается в способе пайки алюминия и алюминиевых сплавов, при котором используют флюс, содержащий фтороцинкат щелочного металла или смесь фторида щелочного металла и фторида цинка, и проводят пайку при температуре в интервале 420-590°C, причем в качестве щелочного металла используют калий, или цезий, или рубидий.

Согласно предпочтительным формам выполнения способа используют флюс, содержащий фтороцинкат калия и/или цезия; используют флюс, содержащий фтороцинкат цезия в количестве более чем 5 мас.%;

используют флюс, содержащий фтороцинкат калия и/или фтороцинкат цезия в количестве более 30 мас.%;

используют флюс, содержащий фтороцинкат калия и/или фтороцинкат цезия в количестве 50 или более мас.%;

дополнительно к фтороцинкату щелочного металла вводят фтороалюминат калия или фтороалюминат цезия в количестве до 95 мас.%;

используют флюс, состоящий из фтороцинка щелочного металла или из фтороцинка щелочного металла и вспомогательного средства;

в качестве вспомогательных используют средства, выбранные из группы:

связующее, металлический припой, металлический припой предварительной ступени, стабилизатор для суспензий;

используют флюс, содержащий фторосиликат щелочного металла, причем в качестве щелочного металла используют калий, или цезий, или рубидий;

используют флюс, содержащий фторосиликат щелочного металла, в частности, фторосиликат калия, в количестве, по меньшей мере, 5-95 мас.% в качестве металла припоя предварительной ступени;

флюс используют в виде водной или спиртовой суспензии;

пайку проводят в контролируемой атмосфере или в неокисляющем пламени; пайке подвергают сплавы алюминия, содержащие Mg.

Кроме того, указанная задача решается посредством флюса для пайки алюминия и алюминиевых сплавов, содержащего фтороцинкат щелочного металла, металла припоя предварительной ступени и фтороалюмината щелочного металла, причем в качестве щелочного металла он содержит калий, или цезий, или рубидий.

Согласно предпочтительным формам выполнения флюса он может содержать более 5 мас. %, но менее 100 мас.% фтороцинка цезия; или более 30 мас.% фтороцинка цезия.

Согласно еще одному варианту выполнения флюс для пайки алюминия или

сплавов алюминия содержит 5-95 мас.% фтороцинката щелочного металла и 5-95 мас.% металлического припоя или припоя предварительной ступени, включающего кремний, или медь, или цинк, или германий, или фторосиликат щелочного металла, причем в качестве щелочного металла он содержит калий, или цезий, или рубидий.

При этом является предпочтительным, чтобы флюс содержал 5-90 мас.% фтороцинката щелочного металла, 5-90 мас.% припоя предварительной ступени и 5-90 мас.% фтороалюмината калия или состоял из них.

Согласно еще одному варианту выполнения флюс для пайки алюминия и сплавов алюминия содержит 5-95 мас.% фтороцинката щелочного металла и 5-95 мас.% фторосиликата щелочного металла или состоит из них, причем в качестве щелочного металла он содержит калий, или цезий, или рубидий.

То, что фтороцинкат щелочного металла или смеси фторида щелочного металла и фторида цинка при этих температурах обладают действием флюсующих добавок, является неожиданным эффектом.

Неожиданным образом фтороцинкаты щелочных металлов оказывают действие как флюсующее средство также в том случае, если пайку проводят при температурах значительно ниже точки плавления используемого фтороцинката щелочного металла. Точки плавления $KZnF_3$ и K_2ZnF_4 лежат, например, при $870^\circ C$ и $737^\circ C$, таким образом, при температурах ниже $600^\circ C$ процесс пайки совершенно не мог бы проходить. Предлагается следующее объяснение: в присутствии образующих припой компонентов, как, например, кремний, образуется эвтектика Al-Si. Она генерирует на основе электрохимических процессов флюсующее средство фтороалюминат щелочного металла *in situ* (по месту); например, принимается, что $KZnF_3 + Al$ (из сплава Al-Si) подвергается превращению с образованием $KAlF_4$ или KF и AlF_3 и металлического Zn. Разумеется, это лишь попытка объяснения таких феноменов, как процесс пайки и образование цинка.

Смеси фторида щелочного металла (или фторидов щелочных металлов) и фторида цинка позволяют получить паяные соединения хорошего качества. Молярное соотношение фторида щелочного металла и фторида цинка может лежать в диапазоне около 1: 1, например, от 1:1,05 до 1,05:1. Однако один из двух компонентов может также иметься в наличии в большем избытке, в особенности, фторид цинка. Предпочтительно, конечно, используют фтороцинкаты щелочных металлов, так как они позволяют получить более качественные паяные соединения.

Термин "фтороцинкат щелочного металла" в рамках данного изобретения включает соединения общей формулы $(MF)_x \cdot (ZnF_2)_y$, причем M означает K, Rb, Cs и $0 < x \leq 4$, а также $0 < y \leq 4$. "Фторид щелочного металла" включает фториды калия, рубидия и цезия.

Предпочтительно x и y являются целыми числами, а именно, независимо друг от друга, составляют 1, 2, 3 или 4; x и y могут, однако, находиться по отношению друг к

другу в субстехиометрическом соотношении. Либо x, y, либо оба могут в этом случае быть больше 0, однако, не представляют собой целого числа. В этом случае предпочтительно, если y больше, чем x.

5 Термин "флюс" в рамках данного изобретения включает те соединения, которые при пайке обладают желательным эффектом очистки поверхности (в особенности, эффектом удаления окисных слоев). Флюс может состоять из фтороцинката щелочного металла; другие флюсы в этом случае не содержатся. Флюс может иметь наряду с фтороцинкатом щелочного металла другие флюсующие средства. Например, флюс может представлять собой смесь фтороцинката щелочного металла с фтороалюминатом щелочного металла, например, с фтороалюминатом калия и/или фтороалюминатом цезия. Фтороцинкат щелочного металла может быть чистым соединением или смесью с фтороцинкатами щелочных металлов. Например, можно использовать чистый фтороцинкат калия или чистый фтороцинкат цезия. При этом речь может идти о соединениях, которые находятся в одной или нескольких фазах. 10 20 25 Например, можно использовать чистый $KZnF_3$ или же смеси $KZnF_3$ и K_2ZnF_4 . Можно, однако, также применять соответствующие смеси с различными катионами щелочных металлов.

30 Предпочтительными фтороцинкатами являются фтороцинкат калия и фтороцинкат цезия. Они могут, естественно, содержаться также в виде смеси.

В том случае, если фтороцинкат цезия содержится во флюсе в качестве единственного фтороцинката, то он содержится в количестве 5 или более мас.%. Предпочтительно, фтороцинкат щелочного металла содержится во флюсе в количестве более 30 мас.%, в особенности, в количестве 50 или более мас.%. Процентные данные относятся к используемому в качестве 100 мас.% флюсу. Поскольку речь не идет о чистом флюсе из фтороцинката щелочного металла, то другие флюсы представляют остаток от 100 мас.% смеси, в частности флюс на основе фтороалюмината калия и/или цезия. 35 40 45

Флюсующее средство можно использовать многократно в качестве такового, без добавки вспомогательных веществ. Например, алюминиевые листы, покрытые припоем, можно паять с помощью чистого флюса. Наряду с флюсом готовые к использованию составы могут также при желании включать вспомогательные вещества. Флюс может также содержать вспомогательные вещества, как, например, связующие, диспергирующие средства, металлический припой для предварительной ступени, материалы, образующие припой, как, например, фторосиликаты металлов, в частности, фторосиликаты щелочных металлов, или стабилизаторы. В способе согласно изобретению могут применяться флюсы из чистого фтороцинката щелочного металла, а также флюсы, которые дополнительно содержат фтороалюминат калия и/или вспомогательные вещества. 50 55 60

В том случае, если во флюсе содержится связующее, то целесообразным является его

содержание в количестве от 10 до 90 мас.%. В том случае, если во флюсе содержится металл припоя, то целесообразным является его содержание в количестве 25-75 мас. %. Флюс может, как описано в патентах США 5100048 и 5190596, содержать добавки металлов, образующих припой, как, например, кремний, медь или германий. В этом случае они содержатся в количестве 10-80 мас. %. Приведенные выше количественные данные могут также быть ниже или выше. Минимальные или максимальные количества эффективного действия можно определить опытным путем (эксперименты по пайке).

В качестве металла припоя предварительной ступени может содержаться также фторосиликат металла, как, например, фторосиликат щелочного металла, к примеру, гексафторосиликат калия. В случае, если он содержится, то целесообразно его содержание в диапазоне 5-95 мас. %.

Приведенные процентные данные относятся к 100 мас.% всего используемого флюса.

Как показано в заявке ФРГ 19636897.9, можно осуществлять пайку без припоя, если во флюсе содержится, по меньшей мере, 6 мас.% K_2SiF_6 . То же относится, согласно Европейскому патенту EP 810057, к флюсам, которые содержат 7-15 мас. % фторосиликатов металлов, как, например, Cs_2SiF_6 , $CsHSiF_6$ или $CsKSiF_6$. Для K_2SiF_6 предпочтительным является содержание 25-50, даже до 75 мас. %. Если же, однако, фторосиликаты металлов содержатся в малом количестве, например, в количестве 1 до менее 6 мас.%, то свойства флюса, относящиеся к смачиваемости соединяемых пайкой поверхностей, а также к точке плавления флюса, улучшаются.

При запланированном применении флюса в виде суспензии могут также содержаться диспергирующие средства, которые стабилизируют суспензию.

Флюс можно наносить на соединяемые детали из алюминия или алюминиевых сплавов известным способом. Возможно нанесение сухого покрытия на основе электростатической технологии напыления, благодаря хорошим псевдооживающим свойствам флюса. Альтернативно можно наносить флюс на соединяемые материалы в форме водной или органической суспензии или в виде пасты. Водные или органические суспензии целесообразно содержат 15-75 мас.% флюса. Можно также применять суспензии флюса в органических жидкостях, целесообразно используют обычно применяемые в качестве органических растворителей вещества, как, например, спирты, в частности, метанол, этанол, пропанол или изопропанол, а также многоатомные спирты. Другими органическими жидкостями ("carrier") являются эфиры, например, диэтиленгликольмонобутиловый эфир, кетоны, как, например, ацетон, сложные эфиры спиртов, диолы или полиолы. Связующим для использования в виде паст является, например, этилцеллюлоза. С помощью пленкообразователей, обычно полимеров, которые растворимы в органических растворителях, например, в ацетоне, можно наносить флюс на изделие в случае необходимости с припоем или

припоем предварительной ступени и после испарения растворителя получается пленка, имеющая хорошее сцепление (с поверхностью). Пригодными полимерами являются, например, (мета-)акрилаты. При пайке пленкообразователь затем испаряется.

При применении металлический припой может содержаться, если требуется, во флюсе (в виде примешиваемого порошка), можно также нанести его на соединяемые пайкой конструктивные детали в виде покрытия или нанести в дополнение к флюсу.

Температура пайки зависит от применяемого припоя или от образующих припой металлов или материалов. При температуре ликвидус металла припоя ниже 450°C говорят, согласно определению, о пайке мягким припоем ("soldering"), выше - о пайке твердым припоем ("brazing"). Имеются низкотемпературные припои, как, например, цинк-алюминиевые припои, которые применяют для пайки уже с 390 °C, или чистый цинковый припой, который применяют для пайки уже с 420 °C. Другие припои могут применяться при более высоких температурах. Al-Si-[Cu] -припои можно применять с [530 °C] или 575°C.

В общем случае достаточно температуры до 600°C. Предпочтительно пайку проводят при 390-600°C, в особенности, при 420-590 °C. При этом процесс ведется при давлении окружающей среды. Пайка, например, в вакууме, при испарении флюса, как описано в патенте Японии JP-A 03/099795, не подпадает под данное изобретение. Можно производить пайку в открытом пламени или в печи, в частности, в инертной атмосфере (например, в атмосфере N_2).

Для способа согласно изобретению можно использовать известные флюсы. В японской заявке 71/293699 раскрывается, например, флюсующая добавка, состоящая из фтороцинка калия в определенном молярном соотношении. В заявке США US-A 4645119 раскрывается флюс на основе фтороалюмината калия, который содержит фтороцинкат калия. Фтороцинкат калия используют в качестве добавки для повышения коррозионных свойств, а не в качестве флюсующей добавки. В европейской патентной заявке EP-A 0659519 раскрывается флюсующее средство для пайки алюминия, которое содержит фторид калия, фторид цинка и фторид алюминия внутри определенных диапазонов. Возможно, здесь также содержатся фтороцинкаты калия.

Далее описываются флюсы, которые могут применяться в способе согласно изобретению и которые также являются предметом изобретения.

Предметом изобретения является флюс, который может использоваться для пайки алюминия и алюминиевых сплавов, содержащий фтороцинкат щелочного металла и металл припоя или, в частности, металл припоя предварительной ступени, а также при необходимости фтороалюминат щелочного металла и при необходимости - вспомогательные средства или состоит из них, причем в качестве щелочного металла применяется калий, цезий или рубидий. Предпочтительным фтороцинкатом щелочного металла являются фтороцинкат калия и/или фтороцинкат цезия.

Предпочтительным металлом припоя предварительной ступени является кремний, медь, цинк или германий или фторосиликат металла, предпочтительно фторосиликат щелочного металла, в частности, фторосиликат калия и/или фторосиликат цезия. При желании могут содержаться обычные вспомогательные вещества, как связующие, носители или стабилизаторы. Уже начиная с 2 мас.% фтороцинката щелочного металла, можно установить положительное влияние на свойства паяного соединения. Вспомогательные средства, например, связующие, могут содержаться в количестве 10-90 мас.% по отношению к общему весу флюса. Флюс содержит согласно одному варианту выполнения предпочтительно 5-95 мас.% фтороцинката щелочного металла (в качестве единственной оказывающей флюсующее действие составляющей части) и 5-95 мас.% припоя или металлического припоя предварительной ступени или состоит из них, причем щелочной металл означает калий, цезий или рубидий.

Если в дополнение к фтороцинкату щелочного металла и металлу припоя или металлу припоя предварительной ступени во флюсе содержится еще фтороалюминат щелочного металла, то количества составляют предпочтительно 5-90 мас.% фтороцинката щелочного металла, 5-90 мас.% припоя или металла припоя предварительной ступени и 5-90 мас.% фтороалюмината щелочного металла. Флюс может состоять из этих составляющих частей или могут содержаться вспомогательные средства в количестве 10-90 мас.% по отношению к общему весу флюса. Согласно особенно предпочтительному варианту выполнения флюс содержит фтороцинкат щелочного металла, фтороалюминат щелочного металла, а также, по меньшей мере, один металл припоя предварительной ступени. Предпочтительным фтороцинкатом щелочного металла является фтороцинкат калия и фтороцинкат цезия, предпочтительным металлом припоя является кремний, германий, цинк или медь или фторосиликат щелочного металла, предпочтительно фторосиликат калия или фторосиликат цезия. Флюс может состоять из указанных выше составляющих частей. Фтороцинкат щелочного металла содержится во флюсе предпочтительно в количестве 2-20 мас.%, фтороалюминат щелочного металла - в количестве 20-80 мас.% и металл припоя предварительной ступени - в количестве 10-50 мас.%. По желанию могут содержаться также обычные вспомогательные вещества, как, например, связующие, носители или стабилизаторы для суспензий, предпочтительно затем в количестве 30-70 мас.% по отношению к общему весу флюса.

Еще одним предметом изобретения является флюс, который применяется для пайки алюминия и алюминиевых сплавов и содержит более 5 мас.%, предпочтительно более 5 моль%, однако менее 100 мас.% фтороалюмината цезия в качестве остатка относительно 100 мас.%. Этот флюс содержит, предпочтительно, более 30 мас. %, в частности 50 или более мас.% фтороцинката цезия. Преимуществом этого флюса, который по желанию может содержать обычные вспомогательные

вещества, как, например, связующие, носители или стабилизаторы, является то, что можно очень качественно паять также алюминиевые сплавы, содержащие магний. Это связано с катионом цезия. Альтернативно поэтому очень хорошо применимы также смеси фтороцинката калия и фтороалюмината цезия или фтороцинката цезия.

При применении флюса согласно изобретению можно изготавливать конструктивные узлы из соединенных пайкой деталей из алюминия или алюминиевых сплавов.

Получение нужных фтороцинкатов щелочных металлов можно осуществлять различными способами. К примеру, фторид щелочного металла, например, фторид цезия или фторид калия, можно сплавить с фторидом цинка в желательном соотношении. Альтернативно можно работать также в водном растворе. Так, например, можно из водного раствора привести в реакцию фторид щелочного металла и фторид цинка с образованием цинкофторида щелочного металла и при желании изолировать выпавший в осадок цинкофторид щелочного металла. Для этого раствор фторида цинка, который по желанию может быть прямо получен из окиси цинка и водного HF, приводят в реакцию обменного разложения с раствором фторида калия, который, по желанию, тут же получают из гидроокиси калия и водного HF. Обработка проводится таким образом, что выпавшее в осадок твердое вещество отделяют от водного отстоявшегося раствора, а затем высушивают. Другая процедура предусматривает, что раствор бифторидов щелочных металлов (например, продукты присоединения HF и фторида щелочного металла) приводят в реакцию обменного разложения с окисью цинка. Таким образом можно получить фторид щелочного металла и/или фторид цинка в растворе путем превращения другой соли и щелочного металла или цинковой соли с помощью HF или бифторида щелочного металла или бифторида аммония.

Данные о фазовых диаграммах, основанные на термическом и рентгеновском анализе, описаны O.Schmidt-Dumont and Horst Bornefeld в Z. anorg. allgem. Chem. 287 (1956), S.120-137. Информация о $\text{Cs}_4\text{Zn}_3\text{F}_{10}$ описана D. Babel в Z. Naturforsch. 20a(1965), S. 165 и 166. Новый метод получения фторометаллатов описан M.K. Chaudhuri, S.K. Ghosh and Z.Hiese в J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1984), S. 1763-1964.

В отличие от уровня техники фтороцинкаты щелочных металлов подходят для применения в качестве флюсов при пайке алюминия или алюминиевых сплавов, как, например, сплавы Мд-А1, при температурах 600°C и меньше. Работа в вакууме с паром флюса не является необходимой. Остаток не коррозионноактивен и может покрываться лакокрасочными покрытиями. Палитра известных флюсов обогащается необозримым прежде образом.

Следующие примеры должны пояснить изобретение более подробно, не ограничивая его в объеме.

Примеры
Пример 1 (фиг.1)

Получение фтороцинката калия (JF 009 400)

Оксид цинка с помощью водного раствора HF превращается в раствор фторида цинка (раствор 1). Раствор 1 при перемешивании добавляют в изготовленный ранее водный раствор KF-HF (раствор 2 из 23,3 г KF и 16 г HF). В течение часа проводят перемешивание, а выпавшее в осадок твердое вещество отфильтровывают. Твердое вещество высушивают в шкафу с вентиляцией при 110 °C.

Выход: 95,4% от теоретического.

Анализ: XRD - дифракция рентгеновских лучей подтверждает чистый $KZnF_3$; идентификация с базовым спектром.

ДТА - дифференциальный термический анализ: до 650 °C никакого заметного фазового превращения.

Пример 2 (фиг.2)

Получение фтороцинката цезия (JF 009 403)

30 г CsOH с помощью водного раствора HF превращается в $CsF \cdot HF$ в растворе. К этому раствору при перемешивании добавляют порциями 16,3 г окиси цинка. Обработка проводится, как и в примере 1.

Выход: 52,8% от теоретического.

Анализ: 33,9% Cs, 37,9% Zn.

XRD: не имеется никакого эталонного спектра.

ДТА: несколько точек превращений, особенно при 368,5 °C, 558,8 °C и 664,6 °C.

Пример 3 (фиг.3)

Получение фтороцинката цезия (JF 009404)

60 г CsOH с помощью водного раствора HF превращается в $CsF \cdot HF$ в растворе. К этому раствору при перемешивании порциями добавляют 16 г окиси цинка. Обработка проводится, как и в примере 1.

Выход: 52,8% от теоретического.

Анализ: 49,0% Cs, 27,2% Zn.

XRD: не имеется никакого эталонного спектра.

ДТА: начальная точка превращений при 499 °C, главный пик при 583 °C.

Пример 4 (фиг.4)

Получение фтороцинката цезия (JF 009415)

Как и в примере 3, однако при примерно 90 °C проводят дополнительное перемешивание 2,5 ч. Обработка проводится, как и в примере 1.

Выход: 67,3% от теоретического.

Анализ: 58% Cs, 26,1% Zn.

XRD: не имеется никакого эталонного спектра.

Пример 5 (фиг.5)

Получение фтороцинката цезия (JF 009418)

45 г CsOH с помощью водного раствора HF превращают в $CsHF$ в растворе. К этому раствору при перемешивании порциями добавляют 16,3 г окиси цинка и при 80 °C подвергают дополнительному перемешиванию в течение 2 ч. Обработку проводят, как и в примере 1.

Выход: 73,5% от теоретического.

Анализ: 85,5% Cs, 36,2% Zn.

XRD: не имеется никакого эталонного спектра.

ДТА: точки превращений при 502,4 °C, 556,3 °C и 586,4 °C.

Пример 6 (фиг.6)

Получение фтороцинката натрия (JF 009419)

16 г NaOH с помощью водного HF превращается в $NaF \cdot HF$ в растворе. К этому раствору при перемешивании порциями добавляют 32,6 г окиси цинка. Обработку проводят, как и в примере 1.

Выход: 95,0% от теоретического.

Анализ: XRD: идентификация с эталонным спектром 20 11 82.

ДТА: начальная точка при 648,4 °C.

Пример 7 (фиг.7)

Получение фтороцинката рубидия (JF 009420)

20,5 г RbOH с помощью водного HF превращается в $RbF \cdot HF$ в растворе. К этому раствору при перемешивании порциями добавляют 16,3 г окиси цинка. Обработку проводят, как и в примере 1.

Выход: 93,8% от теоретического.

Анализ: XRD: эталонный спектр 20 10 16.

ДТА: максимум при 638,6 °C и 683,9 °C.

Испытание паяного соединения

Общие условия пайки

На алюминиевый или AlMg-образец (25 × 25 мм) с или без припоя или покрытия припоем, чтобы получить однородное распределение флюса на поверхности, по поверхности образца растирают определенное количество флюса с 1-2 каплями изопропанола. Затем этот образец снабжают алюминиевым уголком (примерно 45°, длина 40 мм, высота 5 мм) и ждут, пока изопропанол не испарится. Этот образец затем промывают в контролируемой атмосфере (азот, точка росы -40 °C), помещают в предварительно нагретую печь для пайки (примерно 400 °C при ZnAl-припое, примерно 520 °C при AlSi(Cu)-припоях) (так называемая CAB-пайка твердым припоем) и нагревают до температуры пайки (паяное соединение уголка с образцом, в зависимости от припоя, до 600 °C) (так называемый CAB-процесс пайки твердым припоем). Novolok® является фтороалюминатом калия. Изобретение поясняется таблицей.

Формула изобретения:

1. Способ пайки алюминия и алюминиевых сплавов, при котором используют флюс, содержащий фтороцинкат щелочного металла или смесь фторида щелочного металла и фторида цинка, и проводят пайку при температуре в интервале 420-590 °C, причем в качестве щелочного металла применяют калий, или цезий, или рубидий.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что используют флюс, содержащий фтороцинкат калия и/или цезия.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что используют флюс, содержащий фтороцинкат цезия в количестве более чем 5 мас. %.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что используют флюс, содержащий фтороцинкат калия и/или фтороцинкат цезия в количестве более 30 мас. %.

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что используют флюс, содержащий фтороцинкат калия и/или фтороцинкат цезия в количестве 50 или более мас. %.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что используют флюс, состоящий из фтороцинката щелочного металла или из

фтороцинката щелочного металла и вспомогательного средства.

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что дополнительно к фтороцинкату щелочного металла вводят фтороалюминат калия или фтороалюминат цезия в количестве до 95 мас.%.
5

8. Способ по п.6, отличающийся тем, что в качестве вспомогательных используют средства, выбранные из группы: связующее, металлический припой, металлический припой предварительной ступени, стабилизатор для суспензий.
10

9. Способ по п.8, отличающийся тем, что используют флюс, содержащий фторосиликат щелочного металла, причем в качестве щелочного металла используют калий, или цезий, или рубидий.
15

10. Способ по п.9, отличающийся тем, что используют флюс, содержащий фторосиликат щелочного металла, в частности фторосиликат калия, в количестве, по меньшей мере, 5-95 мас.% в качестве металла припоя предварительной ступени.
20

11. Способ по любому из пп.1-10, отличающийся тем, что флюс используют в виде водной или спиртовой суспензии.

12. Способ по любому из пп.1-11, отличающийся тем, что пайку проводят в контролируемой атмосфере или в неокисляющем пламени.
25

13. Способ по любому из пп.1-12, отличающийся тем, что пайке подвергают сплавы алюминия, содержащие Mg.
30

14. Флюс для пайки алюминия и

алюминиевых сплавов, содержащий фтороцинкат щелочного металла, металл припоя предварительной ступени и фтороалюминат щелочного металла, причем в качестве щелочного металла он содержит калий, или цезий, или рубидий.

15. Флюс для пайки алюминия и сплавов алюминия, содержащий более 5 мас.%, но менее 100 мас.% фтороцинката цезия.

16. Флюс по п.15, отличающийся тем, что он содержит более 30 мас.% фтороцинката цезия.

17. Флюс для пайки алюминия и сплавов алюминия, содержащий 5-95 мас.% фтороцинката щелочного металла и 5-95 мас.% металлического припоя или припоя предварительной ступени, включающего кремний, или медь, или цинк, или германий, или фторосиликат щелочного металла, причем в качестве щелочного металла служит калий, цезий или рубидий.

18. Флюс по п.17, отличающийся тем, что он содержит 5-90 мас.% фтороцинката щелочного металла, 5-90 мас.% металла припоя предварительной ступени и 5-90 мас.% фтороалюмината калия или состоит из них.
35

19. Флюс для пайки алюминия и сплавов алюминия, содержащий 5-95 мас.% фтороцинката щелочного металла и 5-95 мас.% фторосиликата щелочного металла или состоящий из них, причем в качестве щелочного металла служит калий или цезий или рубидий.
40

35

40

45

50

55

60

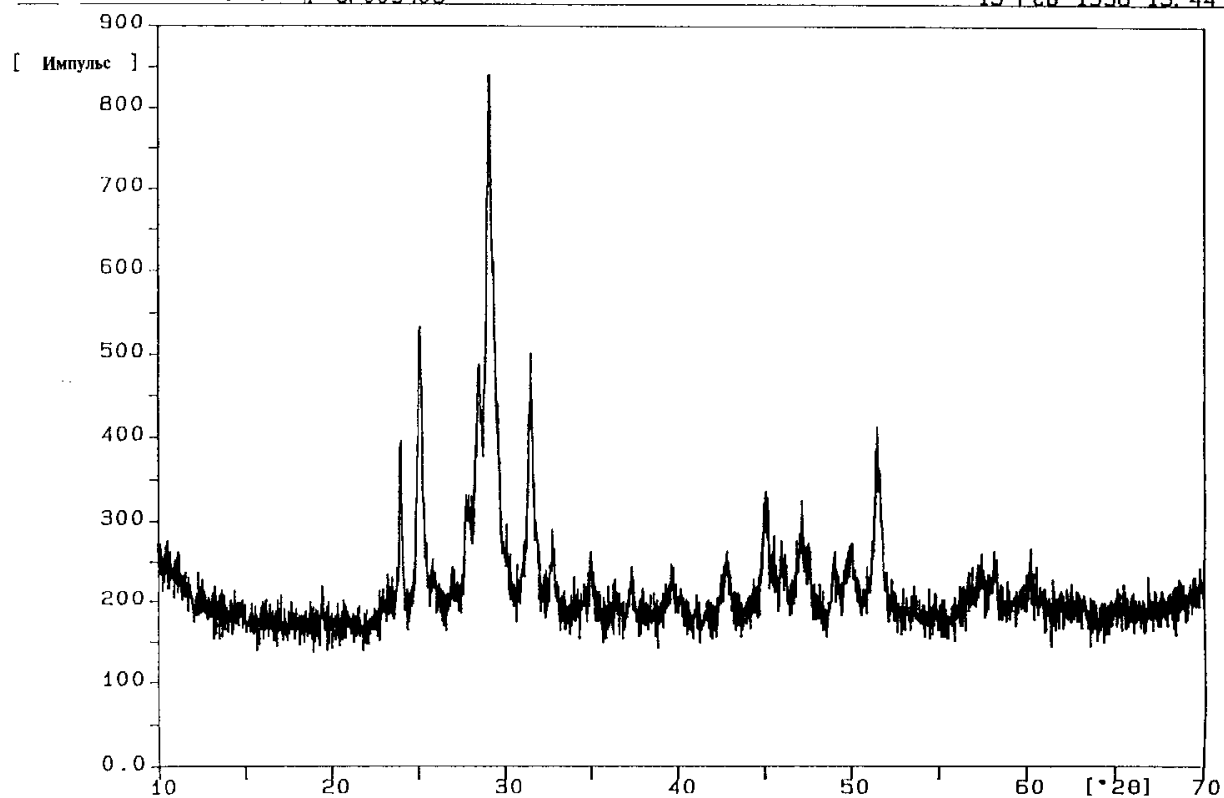
Флюс/ Распределение	3 г/м ² Al 3003 + Al-уголок	5 г/м ² Al 3003 + Al-уголок	7 г/м ² Al 3003 + Al-уголок	5 г/м ² Al 3003 + припой + Al-уголок	5 г/м ² Al, покрытый 4050 + Al-уголок	10 г/м ² Al, покрытый 4050 + Al-уголок	10 г/м ² AlMg1 + припой + уголок из AlMg1	10 г/м ² AlMg1 + припой + Al-уголок	5 г/м ² Al + припой + уголок из AlMg1
JF 009400 KZnF ₃				Припой AlSi12, паяное соединение 100%	Очень хорошо спаяно		Zn-припой, 1,5 см не пропаяно		
JF 009403 CsZnF ₃					Негомогенный паяный шов	Пропаяно удовлетвори- тельно, 6 мин			
JF 009404 Cs ₂ ZnF ₄		ZnAl 5/2, пропаяно на 100%			Очень хорошо пропаяно				
JF 009415 CsZnF ₃					1,5 см не пропаяно	1,5 см не пропаяно			
JF 009400 JF 009400 + порошок кремния 2:1	Очень хорошо пропаяно, 100%	Очень хорошо пропаяно, 100%, слишком много припоя			Очень хорошо пропаяно, 100%, слишком много припоя		Не пропаяно		
JF 009400 JF 009400 + AlSi 12 1:1			Очень хорошо пропаяно, 100%		Очень хорошо пропаяно, 100%				
JF 009403 JF 009403 + AlSi 12 1:1			Не пропаяно		1,5 см не пропаяно				
JF 009404 JF 009404 + AlSi 12 1:1		1,5 см не пропаяно	пропаяно > 90%		Очень хорошо пропаяно, 100%				

Продолжение таблицы

Флюс/ Распределение	3 г/м ² Al 3003 + Al-уголок	5 г/м ² Al 3003 + Al-уголок	7 г/м ² Al 3003 + Al-уголок	5 г/м ² Al 3003 + припой + Al-уголок	5 г/м ² Al, покрытый 4050 + Al-уголок	10 г/м ² Al, покрытый 4050 + Al-уголок	10 г/м ² AlMg1 + припой + уголок из AlMg1	10 г/м ² AlMg1 + припой + Al-уголок	5 г/м ² Al + припой + уголок из AlMg1
KF+ZnF ₂ (растирание)			Не пропаяно		Очень хорошо пропаяно, 100%				
JF 009404			При 15 г/м ² очень хорошо пропаяно						
JF 009404 + K ₂ SiF ₆ 1:2 растирание									
CsAlF ₄ / JF 009404				Припой ZnAl 5, на 100% Zn-припой на 100%			Zn-припой, не пропаяно		
JF 009404 JF 009404/ Nocolok® Смесь 1:1				Припой 4145, пропаяно на 100%			Не пропаяно	Припой AlSi 12, пропаяно на 50%	Припой AlSi12, пропаяно на 100%
JF 009400 JF 009400/ K ₂ SiF ₆ 1:2 растирание		Очень хорошо пропаяно, 100%							
JF 009400 JF 009400/ Nocolok® Смесь 1:1				Припой 4145, пропаяно на 100%					
JF 009418				Пропаяно на 100%	Пропаяно на 100%				
JF 009419						Лишь точечная пропайка			

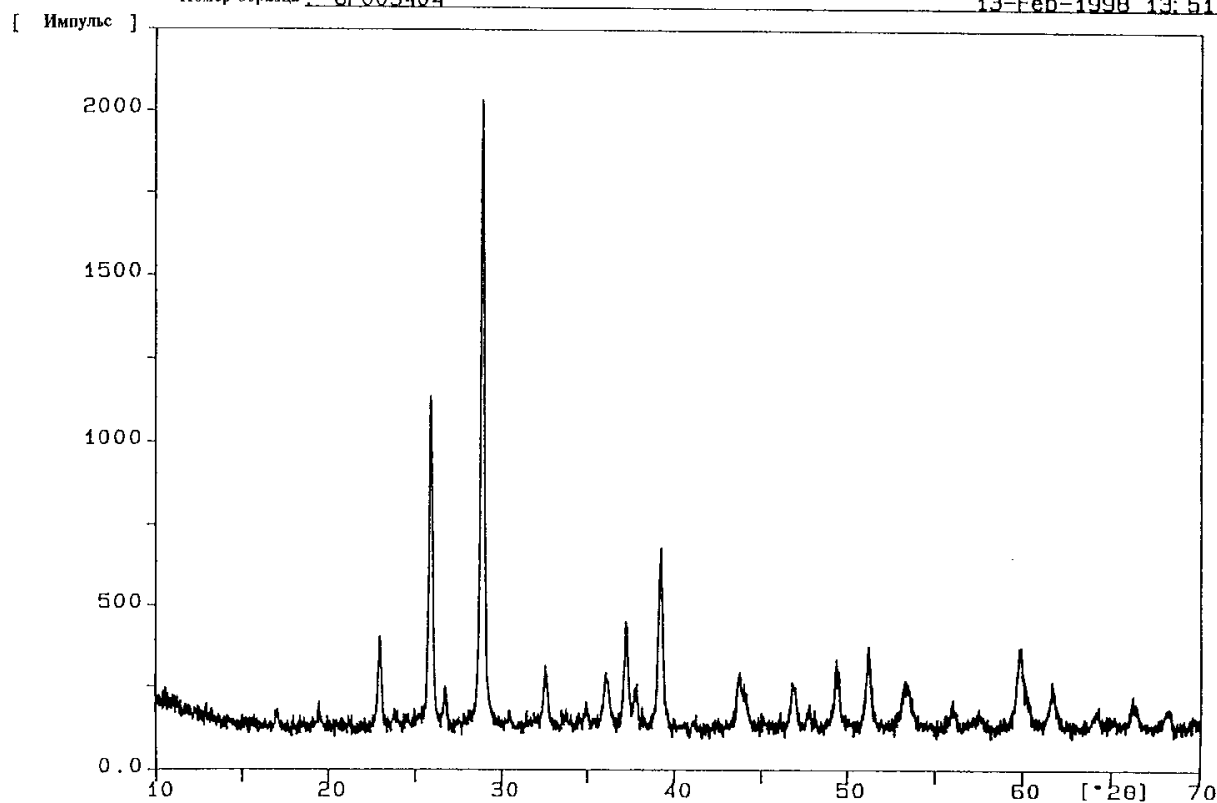
Продолжение таблицы

Флюс/ Распределение	3 г/м ² Al 3003 + Al-уголок	5 г/м ² Al 3003 + Al-уголок	7 г/м ² Al 3003 + Al-уголок	5 г/м ² Al 3003 + припой + Al-уголок	5 г/м ² Al, покрытый 4050 + Al-уголок	10 г/м ² Al, покрытый 4050 + Al-уголок	10 г/м ² AlMg1 + припой + уголок из AlMg1	10 г/м ² AlMg1 + припой + Al-уголок	5 г/м ² Al + припой + уголок из AlMg1
JF 009420				Припой AlSi12, пропаяно на 100%	Пропаяно на 100%		15 г/м ² припой AlSi12, образец + уголок 6063, пропаяно на 100%	Припой AlSi12, образец 6063 + Al- уголок, пропаяно на 100%	
JF 009404 JF 009404 + порошок кремния 2:1			Хорошо пропаяно на 60%						
JF 009400 JF 009400 + Si-флюс 2:1			Хорошо пропаяно на 100%						
JF 009404 JF 009404 + Si-флюс 2:1			Хорошо пропаяно на 60%						



9В_0218А.80

Фиг.2

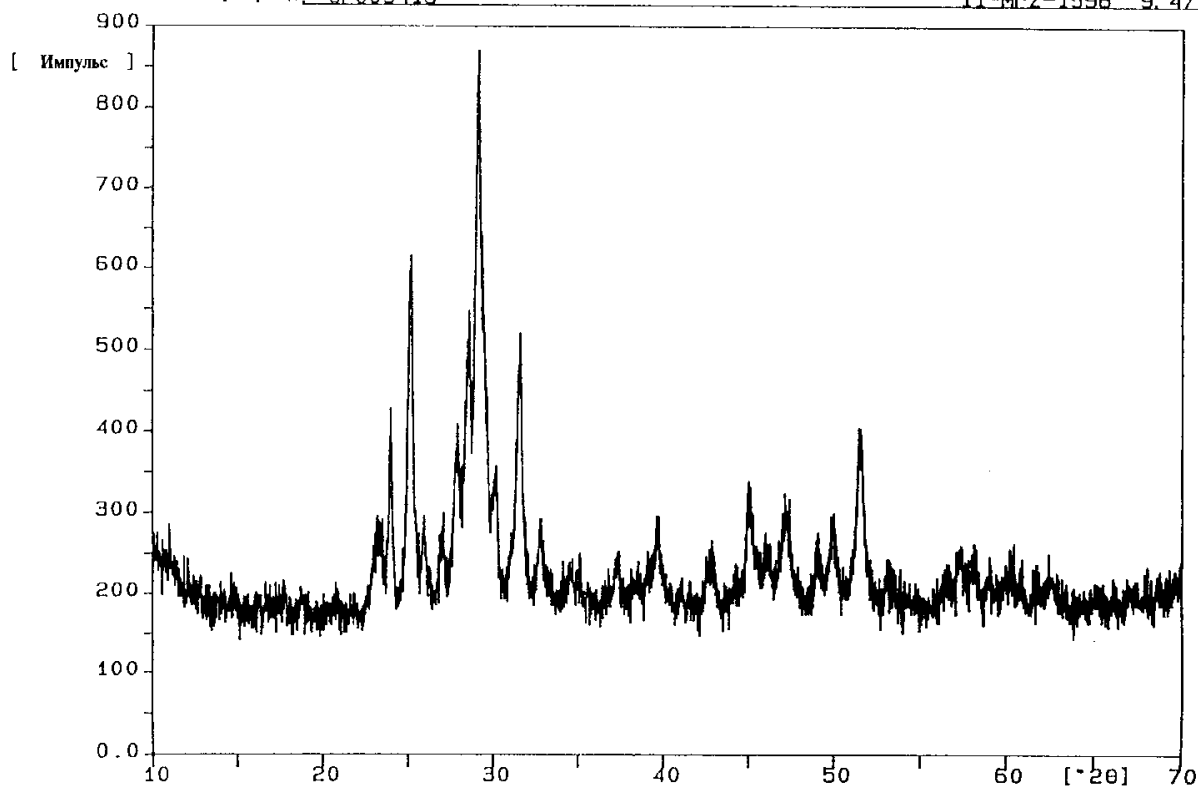


9В_0218В.80

Фиг.3

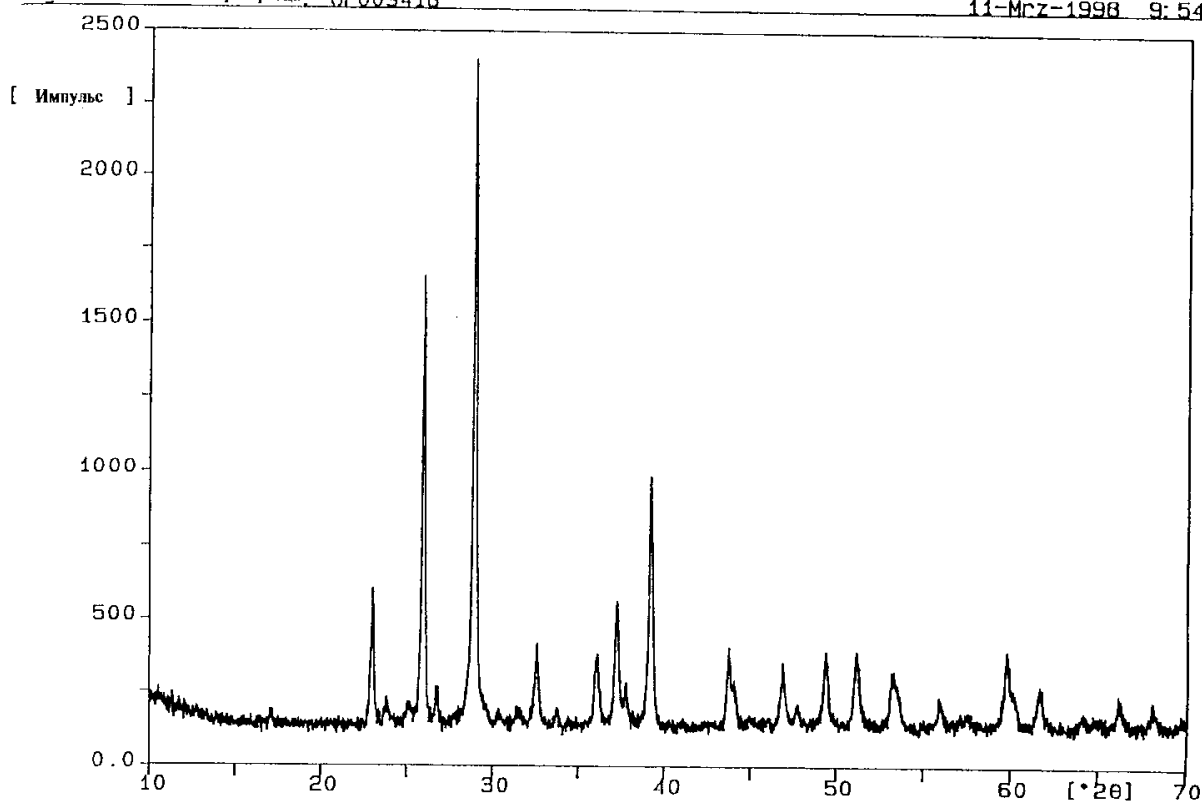
RU 2217272 C2

RU 2217272 C2



9B_0377B.FD

Фиг.4

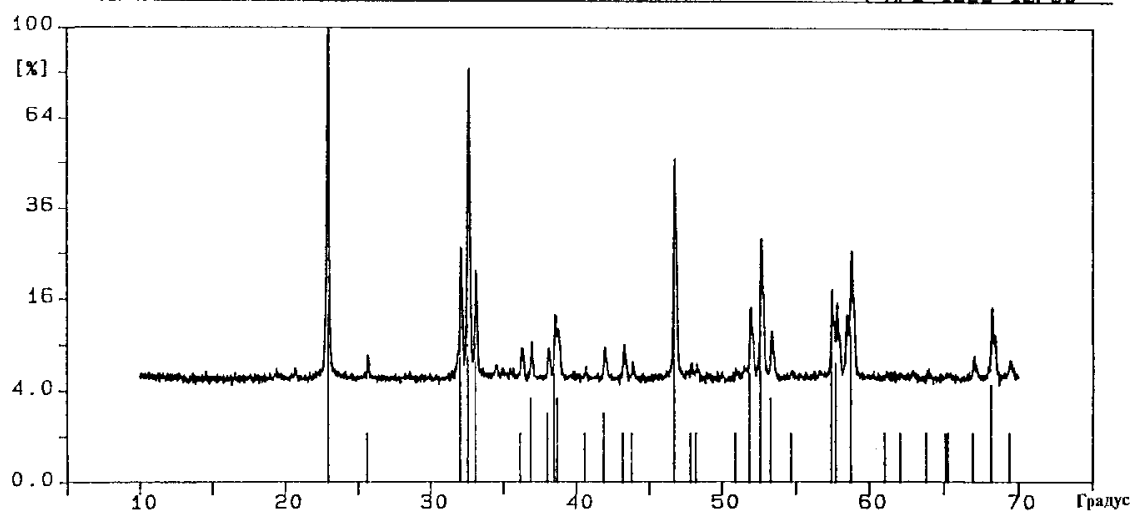


9B_0377D.FD

Фиг.5

RU 2217272 C2

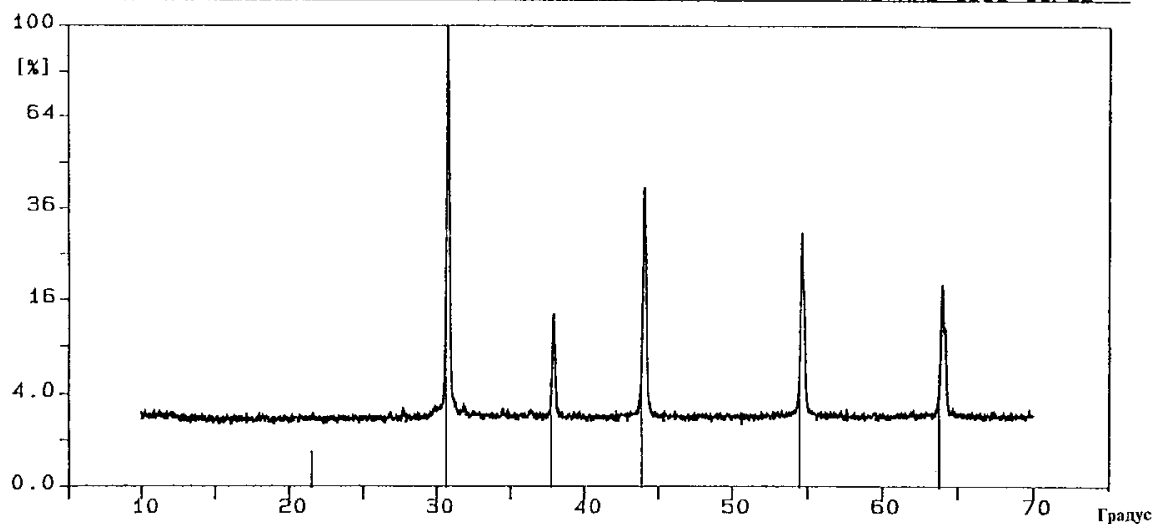
RU 2217272 C2



9B_0377E

201182 NaZnF_3

Фиг.6



9B_0407A

201016 RbZnF_3

Фиг.7