



(19) **UA** (11) **71 969** (13) **C2**
(51)МПК ⁷ **B 23K 35/363, C 23C 20/02**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ**

(21), (22) Заявка: 2001129153, 25.05.2000

(24) Дата начала действия патента: 17.01.2005

(30) Приоритет: 02.06.1999 DE 199 25 301.3

(46) Дата публикации: 15.01.2005

(86) Заявка РСТ:
РСТ/EP00/04777, 20000525

(72) Изобретатель:

Сесеке-Коуро Ульрих, DE,
Фрексе Йоахим, DE,
Бекер Андреас, DE

(73) Патентовладелец:

СОЛВЕЙ ФЛЮОР УНД ДЕРИВЕЙТ ГМБХ, DE

(54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ДЕТАЛИ ИЗ АЛЮМИНИЯ ИЛИ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА С ПОКРЫТИЕМ (ВАРИАНТЫ), ДЕТАЛИ ИЗ АЛЮМИНИЯ ИЛИ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА, ПОЛУЧЕННЫЕ С ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ, СПОСОБ ИХ СОЕДИНЕНИЯ И СМЕСЬ ДЛЯ ПОКРЫТИЯ ДЕТАЛЕЙ

(57) Реферат:

В заявке описан способ нанесения на детали из алюминия или алюминиевых сплавов покрытия из сплава алюминия с кремнием, которое получают путем нанесения и нагрева гексафторсиликата щелочного металла. Благодаря одновременно образованному коррозионно-стойкому слою фторалюмината калия обеспечивается эффективная защита слоя сплава от вторичного

окисления.

Официальный бюлетьн "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2005, N 1, 15.01.2005. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.



(19) **UA** (11) **71 969** (13) **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **B 23K 35/363, C 23C 20/02**

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF
UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL
PROPERTY

(12) **DESCRIPTION OF PATENT OF UKRAINE FOR INVENTION**

(21), (22) Application: 2001129153, 25.05.2000

(24) Effective date for property rights: 17.01.2005

(30) Priority: 02.06.1999 DE 199 25 301.3

(46) Publication date: 15.01.2005

(86) PCT application:
PCT/EP00/04777, 20000525

(72) Inventor:

Seseke-Koyro Ulrich, DE,
Frehse Joachim, DE,
Becker Andreas, DE

(73) Proprietor:

SOLVAY FLUOR UND DERIVATE GMBH, DE

(54) **METHOD MANUFACTURE OF A PART OF aluminium OR aluminium ALLOY WITH DEPOSITS (VARIANTS), PARTS OF aluminium OR aluminium ALLOY PRODUCED BY THIS METHOD, METHOD OF THEIR CONNECTION AND MIXTURE FOR COATING OF PARTS**

(57) Abstract:

The invention relates to components consisting of aluminium or aluminium alloys. A coating consisting of an aluminium-silicon alloy can be deposited on said components by applying alkali-metal hexafluorosilicate and by heating the same. The alloy layer is effectively protected against re-oxidation by a non-corrosive

potassium fluoroaluminate layer which forms simultaneously.

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2005, N 1, 15.01.2005. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.



(19) **UA** (11) **71 969** (13) **C2**
(51)МПК ⁷ **B 23K 35/363, C 23C 20/02**

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВІНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:
2001129153, 25.05.2000

(24) Дата набуття чинності: 17.01.2005

(30) Дані стосовно пріоритету відповідно до Паризької
конвенції : 02.06.1999 DE 199 25 301.3

(46) Публікація відомостей про видачу патенту
(деклараційного патенту): 15.01.2005

(86) Номер та дата подання міжнародної заявки
відповідно до договору РСТ:
PCT/EP00/04777, 20000525

(72) Винахідник(и):
Сесеке-Коуро Ульріх , DE,
Фрексе Йоахім , DE,
Бекер Андреас , DE

(73) Власник(и):
СОЛВЕЙ ФЛЮОР УНД ДЕРІВЕЙТ ГМБХ, DE

(54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ ДЕТАЛІ З АЛЮМІНІЮ АБО АЛЮМІНІЄВОГО СПЛАВУ З ПОКРИТТЯМ
(ВАРІАНТИ), ДЕТАЛІ З АЛЮМІНІЮ АБО АЛЮМІНІЄВОГО СПЛАВУ, ОТРИМАНІ З ЙОГО ВИКОРИСТАННЯМ,
СПОСІБ ЇХ З'ЄДНАННЯ ТА СУМІШ ДЛЯ ПОКРИТТЯ ДЕТАЛЕЙ

(57) Реферат:

В заявці описаний спосіб нанесення на деталі
з алюмінію або алюмінієвих сплавів покриття із
сплаву алюмінію з кремнієм, яке одержують
нанесенням та нагріванням гексафторсилікату

лужного металу. Завдяки одночасно утворюваному
корозійно-стійкому шару фторалюмінату калію
забезпечується ефективний захист шару сплаву
від вторинного окислення.

Опис винаходу

Даний винахід стосується способу нанесення покриття із сплаву алюмінію з кремнієм на алюміній або алюмінієві сплави, а також деталей, одержаних цим способом, та способу паяння.

Методи паяння деталей з алюмінію або алюмінієвих сплавів добре відомі. При паянні деталі з'єднують між собою за допомогою твердого припою і флюсу при нагріванні. При цьому можна або застосовувати твердий припій, що окремо додається, або використовувати деталі, уже плаковані твердим припоєм. Як флюс переважно застосовують фторалюмінат калію і/або фторалюмінат цезію.

У патенті US 4906307 описаний спосіб з'єднання пайкою деталей з алюмінієвого сплаву. При цьому застосовують плаковані припоєм деталі з флюсом, до складу якого входить від 70 до 90мас. % гексафторсилікату калію і від 30 до 10мас. % трифториду алюмінію, з додаванням фториду літію і фториду натрію. З заявки EP-A 0810057 відомі флюси для паяння алюмінію, до складу яких може входити до 20мас. % фторсилікату металу (поряд із фторалюмінатним комплексом, наприклад тетрафторалюмінатом калію). Крім цього, паяння можна здійснювати без припою при використанні фторсилікатів деяких лужних металів при певних масових співвідношеннях компонентів.

У заявці DE 19636897 описаний спосіб з'єднання пайкою алюмінієвих деталей, який не потребує застосування припою, за умови використання при цьому флюсу, що містить від 6 до 50мас. % гексафторсилікату калію, а також фторалюмінат калію.

Виходячи з вищевикладеного, в основу даного винаходу було поставлено задачу розробити такий спосіб нанесення покриття із сплаву алюмінію з кремнієм на алюміній або алюмінієві сплави (або на відповідні деталі, виготовлені з таких матеріалів) без необхідності плакування твердим припоєм, який наноситься навальцюванням. Ще одна задача винаходу полягає в розробці способу з'єднання пайкою деталей з алюмінію або алюмінієвих сплавів, у якому не було потрібно б окремо додавати твердий припій. Вказані задачі вирішуються за допомогою запропонованого у винаході способу й одержуваних при його здійсненні деталей.

У запропонованому у винаході способі виготовлення алюмінію або алюмінієвого сплаву з покриттям із сплаву алюмінію з кремнієм передбачене нанесення на алюміній або алюмінієвий сплав гексафторсилікату лужного металу і нагрівання до утворення сплаву алюмінію з кремнієм.

Переважними гексафторсилікатами лужних металів є гексафторсилікат калію, гексафторсилікат цезію або їх суміші, найбільш переважний гексафторсилікат калію.

Фторсилікат лужного металу найбільш переважно наносити з питомою витратою в перерахунку на одиницю площі в межах від 30 до 60г/м². З цією метою можна використовувати, наприклад, електростатичне нанесення сухого порошкового гексафторсилікату або осадження з водної фази (розчину або суспензії силікату). При менших значеннях питомої витрати, віднесеної до одиниці площі, утворюється більш тонкий, а при великих значеннях - більш товстий шар сплаву. Утворення сплаву, який забезпечує з'єднання деталей, спостерігається вже при питомій витраті, віднесеної до одиниці площі, від 5г/м². Для більшості галузей застосування більш переважні значення питомої витрати, віднесеної до одиниці площі, від принаймні 20 до 60г/м², оскільки при цьому для одержання надійного паяного з'єднання (міцного паяного шва) деталей відповідно є більший запас сплаву.

Вихідний матеріал наносять при цьому у вигляді суспензії в воді або в органічних розчинниках або у вигляді пасти. Оптимальний вміст і гексафторсилікату в подібних суспензіях становить від 15 до 75мас. %. Крім води можна застосовувати також органічні рідини, насамперед спирти, такі як метанол, етанол, пропанол або ізопропанол, або поліоли. До переліку інших органічних рідин, які можна застосовувати за винаходом, належать прості ефіри, наприклад монобутиловий ефір діетиленгліколю, кетони, такі як ацетон, ефіри одноатомних спиртів, діолів або поліолів. Прикладом зв'язувальної для застосування у вигляді пасти служить етилцелюлоза. Гексафторсилікат можна наносити на деталь за допомогою плівкоутворювачів, які звичайно представляють собою полімери, розчинні в органічних розчинниках, таких як ацетон. Після випаровування розчинника подібні матеріали утворюють міцно зчеплену з основою плівку. Як приклад придатних і для застосування для вказаних цілей полімерів можна назвати акрилати або метакрилати.

Для мокрого нанесення флюсу найбільш придатний матеріал із високодисперсним гранулометричним складом. На відміну від цього матеріал з більш грубим гранулометричним складом найбільш придатний для сухого і нанесення флюсу. Матеріал з необхідним високодисперсним, відповідно більш грубим гранулометричним складом можна одержувати відомими методами. Звичайно при цьому використовують розчини їдкого лугу з гексафторкремніевою кислотою (можна також використовувати їх попередники, наприклад карбонат лужного металу). У даній галузі техніки добре відомі методи, які дозволяють регулювати величину частинок при їх одержанні. Більш дрібні кристали утворюються при більш низькій температурі реакції, більш високій швидкості перебігу реакції, більш швидкому сушінню та більш інтенсивному перемішуванні реакційної суміші. Більш великі кристали утворюються при більш високій температурі, відстоюванні маточного розчину, менш інтенсивному русі реакційної суміші та більш повільному перемішуванні реагентів.

Для сухого нанесення флюсу найбільше доцільно використовувати гексафторсилікат, відповідно суміші, які його містять, що складаються в основному з частинок величиною від 8 до менше 20мкм, наприклад до 18мкм. Так, наприклад, на практиці вдалося одержати K_2SiF_6 з $X_{D10}=2,04\text{мкм}$, $X_{D50}=6,94\text{мкм}$ і $X_{D90}=12,35\text{мкм}$ при середньому діаметрі частинок 6,94мкм.

Інший одержаний продукт був ще більш тонкодисперсним з $X_{D50}=4,6\text{мкм}$. Це значення величини частинок стосується середнього діаметра 50% всіх частинок (X_{D50}), визначеному методом дифракції лазерних променів.

Флюси, до складу яких в основному входять частинки величиною від 1 до 12,5мкм, найбільш придатні для застосування у вигляді суспензії в воді або в органічних рідинах для методу мокрого нанесення флюсу.

З метою забезпечення утворення сплаву алюмінію з кремнієм алюміній або алюмінієвий сплав переважно нагрівають до температури в межах від 400 до 610°C, більш переважно від 540 до 610°C. При застосуванні - гексафторсилікату калію переважно нагрівання до температури в межах від 570 до 600°C.

Стадії нанесення покриття та паяння можна здійснювати за одну технологічну операцію. При цьому спочатку утворюється сплав, а потім відбувається паяння. Разом з тим стадії нанесення покриття і паяння можна також відокремити в часі. При цьому спочатку на деталі наносять покриття.

Після цього деталям звичайно дають охолонути, і в цьому стані вони знаходяться до повторного нагрівання при паянні. Очевидно, що в цьому випадку стадії нанесення покриття і паяння можуть бути також просторово відділені одна від іншої. Таким чином, подібний спосіб відрізняється високою і гнучкістю.

Було встановлено, що деталі з алюмінію або алюмінієвих сплавів, на які відповідно до винаходу нанесене покриття із сплаву алюмінію з кремнієм, можна паяти без додавання припою, наприклад за методом газополуменевого паяння або пічного паяння, за умови, що з моменту нанесення покриття до моменту паяння не повинно проходити стільки багато часу, протягом якого відбувається старіння поверхні з'єднаних пайкою деталей, або місць паяння.

Якщо ж з моменту нанесення запропонованим у винаході способом покриття до наступного процесу паяння минуло стільки часу, що встиг відбутися процес старіння поверхні, то можна використовувати флюс, наприклад на основі фторалюмінату калію або фторалюмінату цезію. Перевага, яка досягається при цьому, полягає в тому, що питома витрата флюсу в перерахунку на одиницю площі можна підтримувати за необхідності на винятково низькому рівні, що становить, наприклад, від 2 до 30г/м².

Відповідно до одного з варіантів пропонується використовувати чистий гексафторсилікат лужного металу. При цьому мова може йти про суміш гексафторсилікатів лужних металів.

Відповідно до іншого варіанта флюс на основі фторалюмінату, наприклад фторалюмінату калію і/або фторалюмінату цезію, можна наносити одночасно з гексафторсилікатом лужного металу або після одержання покриття із сплаву. За умови проведення процесу за цим варіантом максимальна кількість фторалюмінату становить не більш 15мас. % у перерахунку на використаний і гексафторсилікат лужного металу, переважно не більше 10мас. %, насамперед не більше 5мас. %. Подібна суміш також є об'єктом даного винаходу.

Поняття "деталі з алюмінію або алюмінієвого сплаву" у контексті даного винаходу стосується деталей, які після нанесення на них покриття запропонованим у винаході способом з'єднують між собою насамперед пайкою в складальні групи (вузли). Під "детальми" розуміють також напівфабрикати, відповідно заготовки, наприклад алюмінієві листи, алюмінієві профілі, алюмінієві труби або вироби з алюмінію або алюмінієвих сплавів інших форм, з яких при подальшій обробці одержують деталі, які у свою чергу згодом можна з'єднати пайкою в складальні групи (вузли). При цьому мова йде, наприклад, про деталі, які після їх з'єднання пайкою утворюють елементи конденсаторів (холодильників), теплообмінників або випарників.

Ще одним об'єктом винаходу є виготовлені запропонованим способом деталі з алюмінію або алюмінієвого сплаву з покриттям із сплаву алюмінію з кремнієм.

Такі виготовлені запропонованим у винаході способом деталі з алюмінію або алюмінієвих сплавів можна з'єднувати паянням, необов'язково із застосуванням паяльного флюсу, наприклад фторалюмінату калію, фторалюмінату цезію або їх сумішей. Подібний процес паяння здійснюють відомим способом, наприклад у паяльній печі або газополуменевою пайкою, при температурі від 400 до 610°C залежно від застосовуваного флюсу.

Перевага запропонованого у винаході рішення полягає в можливості одразу ж з'єднувати паянням деталі, виготовлені запропонованим способом, без застосування флюсу. Якщо ж потім для паяння буде потрібно використовувати флюс, то його можна наносити з мінімальною питомою витратою на одиницю площі поверхні. Шар фторалюмінату лужного металу, який утворюється поряд із шаром сплаву, забезпечує ефективний захист від вторинного окислення.

Приклад 1.

Виготовлення алюмінієвої деталі з покриттям із сплаву алюмінію з кремнієм.

На алюмінієву пластину (розміром 25х25мм) наносили K₂SiF₆ з питомою витратою 40г/м² та рівномірно розподіляли по поверхні за допомогою ізопропанолу. Після випаровування розчинника пластину нагрівали в печі в атмосфері азоту до 600°C (паяння твердим припоєм у контрольованій атмосфері). Після завершення цього циклу термообробки (нагрівання) та наступного охолодження пластину витягали з печі. При цьому на пластині утворився шар сплаву алюмінію з кремнієм з характерним металевим блиском.

Приклад 2.

З'єднання паянням алюмінієвих деталей з покриттям з Al-Si-сплаву

На виготовлену відповідно до прикладу 1 пластину наносили фторалюмінат калію як флюс з витратою 5г/м² (продукт Nocolok®, товарний знак фірми Alcan Corp., постачальник: Solvay Fluor und Derivate GmbH) та рівномірно розподіляли по поверхні за допомогою ізопропанолу. Потім на пластину накладали алюмінієвий кутик, цей складальний вузол поміщали в паяльну піч і повторно обробляли аналогічно до прикладу 1. Після завершення процесу паяння пластину з куточком витягали з печі. При цьому кутик на 100% припаявся до пластини з утворенням міцного та однорідного паяного шва.

Приклад 3.

Одностадійна пайка без використання твердого припою

На пластину з алюмінію (розміром 25х25мм) наносили K₂SiF₆ з витратою 40г/м² і рівномірно розподіляли по

поверхні за допомогою ізопропанолу. На підготовлену таким шляхом поверхню поміщали алюмінієвий кутиковий профіль з кутом біля вершини 90° загальною довжиною 40мм. Потім цей складальний вузол нагрівали в печі в атмосфері азоту до 600°C (паяння твердим припоєм у контрольованій атмосфері). Після завершення цього циклу термообробки (нагрівання) та наступного охолодження пластину витягали з печі. При цьому між обома окремими деталями утворився міцний замкнутий по всьому периметрі паяний шов.

Формула винаходу

1. Спосіб виготовлення деталі з алюмінію або алюмінієвого сплаву з покриттям, яке містить гексафторсилікат лужного металу або складається з нього, при цьому використовують чистий гексафторсилікат лужного металу або суміш гексафторсилікату лужного металу з фторалюмінатом лужного металу у кількості максимально 5 мас. % у перерахунку на використовуваний гексафторсилікат лужного металу, і на деталь методом сухого або мокрого нанесення флюсу наносять гексафторсилікат лужного металу або суміш гексафторсилікату лужного металу з фторалюмінатом лужного металу.

2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що гексафторсилікат лужного металу або суміш гексафторсилікату лужного металу з фторалюмінатом лужного металу наносять разом із зв'язуючим або плівкоутворювачем.

3. Спосіб за п. 1 або 2, який відрізняється тим, що застосовують гексафторсилікат калію, гексафторсилікат цезію або їх суміші.

4. Спосіб за будь-яким з пп. 1, 2 або 3, який відрізняється тим, що гексафторсилікат лужного металу наносять з питомою витратою в перерахунку на одиницю площі в межах від 30 до 60 г/см².

5. Спосіб виготовлення деталі з алюмінію або алюмінієвого сплаву з покриттям, яке містить сплав алюмінію з кремнієм, при цьому використовують чистий гексафторсилікат лужного металу або суміш гексафторсилікату лужного металу з фторалюмінатом лужного металу у кількості максимально 5 мас. % у перерахунку на використовуваний гексафторсилікат лужного металу, і на деталь методом сухого або мокрого нанесення флюсу наносять гексафторсилікат лужного металу або суміш гексафторсилікату лужного металу з фторалюмінатом, після чого деталь нагрівають до утворення сплаву алюмінію з кремнієм.

6. Спосіб за п. 5, який відрізняється тим, що гексафторсилікат лужного металу або суміш гексафторсилікату лужного металу з фторалюмінатом лужного металу наносять разом із зв'язуючим або плівкоутворювачем.

7. Спосіб за п. 5 або 6, який відрізняється тим, що застосовують гексафторсилікат калію, гексафторсилікат цезію або їх суміші.

8. Спосіб за будь-яким з пп. 5, 6 або 7, який відрізняється тим, що гексафторсилікат лужного металу наносять з питомою витратою в перерахунку на одиницю площі в межах від 30 до 60 г/см².

9. Спосіб за п. 6, який відрізняється тим, що для утворення сплаву алюмінію з кремнієм алюміній або алюмінієвий сплав нагрівають до температури в межах від 540 до 610°C.

10. Спосіб за п. 6, який відрізняється тим, що сплав покриття утворюють без додавання фториду алюмінію або фторалюмінатів лужних металів.

11. Деталі з алюмінію або алюмінієвого сплаву з покриттям, нанесеним способом за будь-яким з пп. 1-10.

12. Спосіб з'єднання деталей з алюмінію або алюмінієвих сплавів, який полягає в тому, що на такі деталі наносять покриття за будь-яким з пп. 1-10 і їх з'єднують паянням.

13. Спосіб за п. 12, який відрізняється тим, що паяння проводять із застосуванням флюсу.

14. Спосіб за п. 12, який відрізняється тим, що паяння проводять без застосування флюсу, насамперед без застосування фториду алюмінію або фторалюмінатів лужних металів.

15. Суміш для покриття деталей з алюмінію, яка містить гексафторсилікат лужного металу і фторалюмінат лужного металу в кількості максимально 5 мас. % у перерахунку на вказаний гексафторсилікат лужного металу.

16. Суміш за п. 15, в якій лужним металом є калій або цезій.

Офіційний бюлетень "Промислова власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2005, N 1, 15.01.2005. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.