

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 122350

Int. Cl. B 23 k 35/34 kl. 49h-35/34

Patentsøknad nr. 163.386 Inngitt 10.VI 1966

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 14.VI 1971

Prioritet begjært fra: 11.X-65 USA,
nr. 494968

Modine Manufacturing Company,
1500 DeKoven Avenue, Racine, Wis., USA.

Oppfinner: Clyde S. Simpelaar, 1632 College Avenue,
Racine, Wis., USA.

Fullmektig: Mag. scient. Knud-Henry Lund.

Fremgangsmåte til sammenføyning av metaller
hvorav minst ett er aluminium, magnesium
eller en legering derav.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte til sammenføyning av metaller hvorav minst et er aluminium, magnesium eller en legering derav, ved hjelp av et bindemiddel.

I US patent nr. 2 867 037 angis en sammensetning som er egnet for belegging og lodding av aluminium, men som nødvendiggjør et separat loddemiddel. Patentets sammensetning omfatter en stor mengde natriumklorid som på en eller annen måte hindrer at sammensetningen alene danner en sterk binding.

Bindemidlet som anvendes i foreliggende fremgangsmåte inneholder en bindende metallforbindelse bestående av sinkhalogenid omsatt med en spesiell type oppløsningsmiddel slik at forbindelsen

uten omrøring ikke utfelles i vesentlig grad i løpet av relativt lange tidsperioder. Det flytende bindemiddel er hovedsakelig enten klart eller gjennomskinnelig, med i alt vesentlig ingen store partikler i suspensjon.

En fordel ved foreliggende oppfinnelse er at det bindende metall utfelles fra en kjemisk forbindelse av metallet og derfor er i en tilstand av meget høy renhet. Sammenføyninger av denne typen avhenger som kjent i stor grad av en tilstand av høy renhet av det bindende metall for å oppnå tilfredsstillende resultater.

En annen fordel med å utfelle det bindende metall fra en kjemisk forbindelse av metallet, er at det kan brukes mindre mengder av bindende metall. Dette reduserer ikke bare vekten av den endelige konstruksjon, men tillater også sammenføyning av meget små tykkelser av basismetall uten å legere gjennom det tynne metallet. Dette var ikke mulig tidligere fordi de suspenderte partikler i tidligere anvendte flytende bindemidler hadde tendens til å samle seg på spesielle områder, særlig i innviklede konstruksjoner slik som f.eks. varmevekslere. På grunn av at mindre mengder av bindemiddel kan benyttes, blir omkostningene betraktelig redusert og det oppnås renere og lysere sammenføyninger. Idet de fleste kjemiske forbindelser (og spesielt sinkhalogenidene), i de ifølge oppfinnelsen benyttede bindemidler reagerer med det benyttede oppløsningsmiddel, tilveiebringes en ensartet eller homogen bindemiddelvæske. Bruken av reaktantoppløsningsmiddel reduserer videre i alt vesentlig tap ved fordampning og brennbarhet.

Formålet med foreliggende oppfinnelse er derfor å tilveiebringe en forbedret fremgangsmåte for sammenføyning av basismetaller hvorved de bindende forbindelser som anvendes, inkludert sinkhalogenid, består i en relativt ikke-bunnfellende tilstand i en væske, idet det bindende metall eller metaller tilveiebringes under sammenføyningsprosessen fra forbindelsen, og tilstrekkelig varme er tilgjengelig, enten tilført eller utviklet, til å smelte minst ett av metallene på sammenføyningsstedet.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det således tilveiebragt en fremgangsmåte til sammenføyning av metaller, hvorav minst ett er aluminium, magnesium eller en legering derav, og denne fremgangsmåte er kjennetegnet ved at metallene anbringes i kontakt med hverandre og at de sammensatte metallene påføres en homogen, klar til gjennomskinnelig væske som er vesentlig fri for natriumklorid og for

faste stoffer, hvilke er større enn kolloidal størrelse og hvor væsken vesentlig består av minst ett fluss-salt, et væskeformig oppløsningsmiddel med egenskaper som en Lewis-base overfor et sinkhalogenid som virker som en Lewis-syre ved at det med sinkhalogenidet danner et koordinatkompleks som ved oppvarming dekomponerer mens det befinner seg i kontakt med metallene under avgivelse av sink, og mer enn 10 % sinkhalogenid beregnet på væskens vekt, for vesentlig fullstendig metning av det oppløsningsmiddel ved hjelp av hvilket hele sinkhalogenidmengden er bundet i komplekset, og at metallene deretter oppvarmes mens de befinner seg i kontakt med hverandre til en temperatur ved hvilken komplekset dekomponerer under avgivelse av sink ved kontaktflatene.

Minst ett av basismetallene må være anodisk med hensyn til sinken og andre bindende metaller i bindemiddelsaltene. I slike tilfelle vil basismetallet eller basismetall-legeringen erstatte sinken og eventuelt annet tilstedeværende bindende metall i saltet som deretter vil forene seg med basismetallet eller basismetall-legeringen for således å danne sammenføyningen. Elektronanalysen viser at sinken og andre metaller i sammensetningen som er redusert fra deres salter, legerer seg med basismetallet. Homogeniteten av det flytende bindemiddel resulterer i at metallene i sammenføyningen er jevnt fordelt i denne. Det må være tilstrekkelig varme tilgjengelig for å bevirke denne legeringsdannelse og denne varmen kan tilføres eller kan utvikles i en eksoterm reaksjon som følger etter den tilførte varme.

Aluminium og/eller magnesium eller legeringer derav kan med gunstig resultat sammenføyas med metaller slik som aluminium, kobber, jern, nikkel, sink, magnesium, kadmium, sølv og legeringer derav, under anvendelse av foreliggende fremgangsmåte.

Den viktigste bindende forbindelse eller saltet er sinkhalogenid, idet aluminiumet og magnesiumet fra basismetallet begge erstatter sink som da er tilgjengelig for legering med basismetallet for å danne sammenføyningen. Et lett tilgjengelig og effektivt sinkhalogenid er sinkklorid.

Bindemidlene som anvendes i foreliggende oppfinnelse inkluderer som omtalt ovenfor i tillegg til det nevnte sinkhalogenid, et reaktant-oppløsningsmiddel. Disse oppløsningsmidler er de som har egenskaper som en Lewis-base og som reagerer med sinkhalogenidet for å danne komplekser som, når de finnes i korrekte mengder, ikke

utfelless materielt fra væsken over ganske store tidsperioder. Mengden av sinkhalogenid i bindemidlet er minst 10 vektprosent av det flytende bindemiddel og fortrinnsvis minst 40 vektprosent av bindemidlet, idet maksimumsmengden bare er begrenset av sinkhalogenidets reaktivitet med oppløsningsmidlet. Den maksimale mengde sinkhalogenid er således den som skal til for å danne en mettet oppløsning.

De organiske oppløsningsmidler med egenskaper av en Lewis-base som er egnet sammen med de bindende forbindelser og spesielt sinkhalogenidene, er forbindelser som virker som elektrondonatorer for således å danne koordinerte komplekser med sinkhalogenidet. De følgende er egnede oppløsningsmidler for tillaging av de benyttede flytende bindemidler.

Ketoner - De viktigste ketoner er de mettede alifatiske ketoner med formelen $C_nH_{2n}O$ hvor n er lik 3 - 12. Typiske ketoner er aceton, metyletylketon, metylisopropylketon, diisopropylketon, metylisoamylketon, dietylketon, 2-heptanon, metylisobutylketon, 3-heptanon, 2-undekanon og isobutylheptylketon, av hvilke de første fire er foretrukket.

Flytende 1 - 4 diketoner er også egnede oppløsningsmidler. Et eksempel på disse er 2 - 5 heksandion.

En annen gruppe ketoner er de flytende umettede alifatiske forbindelser som bare har en umettet binding i molekylet, hvor mesityl-oksyd er et eksempel.

Flytende sykliske alifatiske ketoner kan også brukes, og cykloheksanon er et eksempel.

Alkoholer - Alkoholene omfatter mettede alifatiske alkoholer med formelen $C_nH_{2n+1}OH$ hvor n er 1 - 6. Eksempler på slike alkoholer er metylalkohol, etylalkohol, isopropylalkohol, tert.-butylalkohol, n-amylalkohol, sek.-butylalkohol og 1-heksanol, av hvilke de første tre er foretrukket.

Olefiniske alkoholer med formelen $C_nH_{2n-1}OH$ hvor n er 3-6 kan også brukes. Et godt eksempel på slike alkoholer er allylalkohol.

En annen gruppe alkoholer er heteroalkylalkoholene, f.eks. tetrahydrofurfurylalkohol.

Halogen-substituerte alifatiske alkoholer slik som klor-substituerte alkoholer kan anvendes. Eksempler her er 2-kloretanol, 1-klor-2-propanol, 2-klor-1-propanol og 3-klor-2-butanol.

Aldehyder - En utmerket alifatisk aldehydsammensetning til bruk som oppløsningsmiddel, er en vandig oppløsning av formaldehyd eller forma-

lin. Formalin inneholder vanligvis ca. 37 % formaldehyd i vannoppløsning.

Vann - Vann er et utmerket oppløsningsmiddel for bruk i de benyttede bindemidlene. Dette gjelder spesielt hvis vannoppløsningene er nye og ikke har stått siden dagen i forveien. Dette foretrekkes fordi sinkhalogenidet har tendens til å hydrolysere når det står i lengre tid, hvilket resulterer i tap av sink fra oppløsningen ved bunnfelling i form av sinkkoksyd eller -hydroksyd.

Nitriler - Alifatiske nitriler av formel $C_nH_{2n+1}CN$ hvor n er lik 1 - 6, er utmerkede oppløsningsmidler for bindemidlene. Eksempler på slike nitriler er butyronitril og acetonitril. Umettede nitriler med formelen $C_nH_{2n-1}CN$ hvor n er 2 - 6, kan også brukes. Slike nitriler omfatter acrylonitril, krotonitril og allylcyanid.

Estere - Visse væskeformige estere av mettede syrer er også utmerkede oppløsningsmidler. Disse estere omfatter metyl- og etylestrener av alifatiske syrer med 1 - 8 karbonatomer og formiater og acetater av alifatiske alkoholer med 1 - 5 karbonatomer. Metyl- og etylestrener er således avledet av syrer fra maursyre til kaprylsyre, mens formiatene og acetatene er avledet fra metylalkohol til amylalkohol. Eksempler på egnede estere omfatter etylbutyrat, etylformiat, metylkaprylat og formiatene og acetatene av metylalkohol, etylalkohol, n-propyl- og i-propylalkohol, n-butyl- og i-butylalkohol og n-amyl- og i-amylalkohol. Andre egnede estere omfatter estere av kloreddiksyre og umettede syrer slik som metylakrylat og metylmetakrylat. Ortoestere slik som metyl- og etylestere av ortomaursyre, ortoeddiksyre og ortopropionsyre er også utmerkede oppløsningsmidler.

Laktoner - Laktoner med 3 - 4 metylengrupper i ringen er utmerkede oppløsningsmidler i bindemidler ifølge oppfinnelsen. Eksempler er gamma-butyrolakton og gamma- og delta-valerolakton.

Etere - Spesielle etere kan også brukes som oppløsningsmidler i foreliggende oppfinnelse. Disse omfatter sykliske etere slik som tetrahydrofuran. Alkoletere slik som etere av alifatiske alkoholer med 1 - 4 karbonatomer i alkoksy- og alkoholgruppene er også egnede oppløsningsmidler. Eksempler er 2-butoksyetanol og metoksyisopropanol.

Disse oppløsningsmidler kan brukes alene eller i blandinger. Videre kan de være usubstituerte eller substituerte, spesielt med halogengrupper, så lenge som den funksjonelle gruppe ikke er hemmet av substituenten, med andre ord, så lenge som ketonet fortsetter å virke som et keton, alkoholen som en alkohol, nitrilet som et nitril osv.

122350

Et utmerket eksempel på en blanding av forbindelser som benyttes som et oppløsningsmiddel, er et produkt kjent som metylacetone. Dette er en blanding av aceton, metylacetat og metylalkohol. En annen slik blanding er en som består av 20 % metylisobutylketon og 80 % aceton. En videre blanding er kjent som "Synasol"-oppløsningsmiddel, som er en blanding av alkoholer med lave kokepunkt.

Bindemidlet som anvendes i foreliggende fremgangsmåte inneholder det spesielle reaktant-oppløsningsmiddel som angitt ovenfor, det bindende metallsalt og et ytterligere metallsalt hovedsakelig tilsatt for å hindre korrosjon. Metallene i disse ytterligere tilsatte salter omfatter antimon, barium, cesium, kobber, krom, jern, mangan, silisium og zirkonium brukt i form av deres halogenid-, og fortrinnsvis klorid-salter og kan anvendes som angitt eller i kombinasjon med hverandre.

Normalt og fortrinnsvis brukes også minst ett flussmiddelsalt av den type som er velkjent innen faget, men i betraktelig mindre mengder enn anvendt tidligere.

Et utmerket bindemiddel for frembringelse av en korrosjonsmotstandsdyktig binding består av ca. 22.5 - 37.5 deler av et væskeformig oppløsningsmiddel som definert ovenfor, ca. 37.5 deler av et sinkhalogenid, ca. 0.12 - 1.69 deler av ett eller en blanding av de ytterligere tilsatte metallhalogenider som er beskrevet ovenfor og ca. 0.9 - 1.5 deler av et ammoniumhalogenid-flussmiddel hvor dette er nødvendig. Bindemidlet inneholder minst 10 deler og fortrinnsvis minst 40 deler av sinkhalogenidet, og ca. 0.3 - 0.6 deler av et alkalimetallhalogenid-flussmiddel slik som litiumfluorid og natriumfluorid.

Sinkhalogenidsaltet kan være sinkklorid, skjönt bromid- og jodidsaltene også kan benyttes. De ovenfor beskrevne ytterligere tilsatte metallsalt av metaller som legerer seg med det bindende metall, kan bestå av et halogenidsalt slik som kloridet eller fluoridet, enten i vannfri eller hydratisert form. Mengden av ytterligere tilsatt metallhalogenid innført i bindemidlet for å frembringe en korrosjonsmotstandsdyktig sammenføyning, er fortrinnsvis slik at det i sammenføyningen forekommer ytterligere tilsatt metall i en mengde av 0.25 - 3.5 % av sinkmengden. Det er funnet at en mengde av ytterligere tilsatt metallhalogenid i bindemidlet som gir omtrent 2 % ytterligere tilsatt metall i bindingen, regnet på mengden av metallisk sink i bindingen, gir en meget effektiv korrosjonsmotstands-

dyktig sammenføyning.

Det foretrukne ammoniumhalogenid-flussmiddel består av ammoniumklorid. Ammoniumbromid og ammoniumjodid kan også brukes istedenfor ammoniumkloridet, men synes ikke å gi noen spesielle fordeler utover ammoniumkloridet og er mer kostbart.

Natriumfluorid utgjør et foretrukket ekstra flussmiddel benyttet i forbindelse med ammoniumhalogenidsaltet. Andre flussmidler, når slike brukes, omfatter natriumjodid, natriumbromid, kaliumhydrogenfluorid, natriumhydrogenfluorid, kaliumfluorid og litiumfluorid.

Eksempel 1

Et flytende bindemiddel ble laget ved først å tilsette 16.9 kg sinkklorid til 10.1 kg metyletylketon. Etter omrøring i omtrent en time til fullstendig reaksjon, ble det tilsatt en blanding av 0.34 kg krystallinsk kobberfluorid, 0.54 kg ammoniumfluorid og 0.20 kg natriumfluorid og omrøring ble fortsatt inntil blandingen var vesentlig homogen. En montert aluminium-varmeelementkjerne ble dyppet ned i væsken, overskuddsvæske fjernet og kjernen ble deretter oppvarmet i en ovn ved 260° - 343°C for å fortrenge sinken og kobberet fra deres salter og derved binde metalldelene sammen ved utnyttelse av den eksoterme varme utviklet under reduksjonen av saltene for tilveiebringelse av jevn varme ved sammenføyningsstedet selv i komplekse indre strukturer hvor det er vanskelig å tilføre jevn varme fra en utvendig kilde.

Eksempel 2

Samme fremgangsmåte ble fulgt som i eksempel 1, men nå ble 0.05 kg krystallinsk kobberklorid benyttet istedenfor det krystallinske kobberfluorid.

Eksempel 3

Samme fremgangsmåte ble fulgt som i eksempel 1, men nå ble 0.22 kg krystallinsk kobberklorid brukt istedenfor det krystallinske kobberfluorid.

Eksempel 4

Samme fremgangsmåte ble fulgt som i eksempel 1, men nå var sammensetningen som følger: 16.9 kg sinkklorid, 0.34 kg vannfritt kobberklorid, 0.68 kg ammoniumklorid, 0.27 kg natriumfluorid og 10.1 kg keton.

Eksempel 5

Samme fremgangsmåte ble fulgt som i eksempel 1, men nå

var sammensetningen som følger: 16.9 kg sinkklorid, 0.16 kg krystallinsk kobberfluorid, 0.41 kg ammoniumklorid, 0.14 kg natriumfluorid og 10.1 kg keton.

Eksempel 6

Samme fremgangsmåte ble fulgt som i eksempel 1, men nå var sammensetningen som følger: 16.9 kg sinkklorid, 0.76 kg krystallinsk kobberklorid, 0.68 kg ammoniumklorid, 0.27 kg natriumfluorid og 16.9 kg keton.

Eksempel 7

Samme fremgangsmåte ble fulgt som i eksempel 1, men nå var sammensetningen som følger: 16.9 kg sinkklorid, 0.04 kg vannfritt kobberklorid, 0.54 kg ammoniumklorid, 0.20 kg natriumfluorid og 10.1 kg av keton.

Eksempel 8

I dette eksemplet ble det flytende bindemiddel laget ved å tilsette hvert av saltene i eksempel 1 samtidig til ketonopløsningsmidlet.

Eksempel 9

Samme fremgangsmåte ble fulgt som i eksempel 1, men acetone ble brukt istedenfor metyletylketon.

Eksempel 10

Her ble samme fremgangsmåte benyttet som i eksempel 5, men ketonet var aceton.

Eksempel 11

Samme fremgangsmåte ble fulgt som i eksempel 7, men ketonet var aceton.

Eksempler 12 - 19

I disse eksempler ble samme fremgangsmåte fulgt som i eksempel 1 med unntagelse av at kobberfluoridet i disse eksemplene ble erstattet med kloridene av antimon, barium, cesium, krom, jern, mangan, mangan pluss kobber og zirkonium, respektive.

Eksempel 20

I dette eksempel ble det laget et flytende bindemiddel ved først å tilsette 16.9 kg sinkklorid til 10.1 kg metyletylketon. Etter omrøring i ca. 1 time for å fullende reaksjonen, ble en blanding av 0.54 kg ammoniumfluorid og 0.20 kg natriumfluorid tilsatt og omrøring ble fortsatt inntil blandingen var vesentlig homogen. En gjenstand av sammensatte magnesiumdeler i berøring med hverandre ble neddyppet i væsken, overskuddsvæske ble fjernet og gjenstanden med

den bibeholdte væske ble oppvarmet i en ovn ved 260° - 343°C for å fortrenge sinken fra dens klorid med magnesium, for derved å binde metall-delene sammen ved utnyttelse av den eksoterme varme utviklet under reduksjonen av sinkkloridet.

Det benyttede bindemiddel kan anbringes ved hjelp av en hvilken som helst egnet metode slik som neddypping, anbringelse med kost, sprøyting eller lignende. Etter anbringelse av bindemidlet på materialet, oppvarmes materialet ved å plasere det i en egnet ovn som er oppvarmet for således å frembringe en sammenføyningstemperatur som fortrinnsvis er i området 260° - 816°C ovnstemperatur. Varmen er tilført varme pluss den eksoterme varme fra reaksjonen.

Alle del-, mengde- og forholdsangivelser er gitt som vektangivelser.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte til sammenføyning av metaller hvorav minst ett er aluminium, magnesium eller en legering derav, k a r a k t e r i s e r t v e d at metallene anbringes i kontakt med hverandre og at de sammensatte metallene påføres en homogen, klar til gjennomskinnelig væske som er vesentlig fri for natriumklorid og for faste stoffer, hvilke er større enn kolloidal størrelse og hvor væsken vesentlig består av minst ett fluss-salt, et væskeformig oppløsningsmiddel med egenskaper som en Lewis-base overfor et sinkhalogenid som virker som en Lewis-syre ved at det med sinkhalogenidet danner et koordinatkompleks som ved oppvarming dekomponerer mens det befinner seg i kontakt med metallene under avgivelse av sink, og mer enn 10 % sinkhalogenid beregnet på væskens vekt, for vesentlig fullstendig metning av det oppløsningsmiddel ved hjelp av hvilket hele sinkhalogenidmengden er bundet i komplekset, og at metallene deretter oppvarmes mens de befinner seg i kontakt med hverandre til en temperatur ved hvilken komplekset dekomponerer under avgivelse av sink ved kontaktflatene.
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den klare til gjennomskinnelige væsken dessuten inneholder et halogensalt av antimon, barium, krom, kobber, jern, mangan, silisium eller zirkonium eller blandinger av disse, som en korrosjonsinhibitor.
3. Fremgangsmåte ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at korrosjonsinhibitoren er kobberklorid eller kobberfluorid.

4. Fremgangsmåte ifölge krav 2 - 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at det væskeformige oppløsningsmidlet i den klare til gjennomskinnelige væsken er et alifatisk keton med 3 - 12 karbonatomer, en alifatisk alkohol med 1 - 6 karbonatomer, vandig formaldehyd, vann, et alifatisk nitril med 1 - 6 karbonatomer, en metyl- eller etylester av en alifatisk syre med 1 - 8 karbonatomer, et formiat eller acetat av en alifatisk alkohol med 1 - 5 karbonatomer, et alifatisk lakton med 3 eller 4 metylengrupper, tetrahydrofuran eller en alifatisk alkoholeter med 1 - 4 karbonatomer i alkoksyl- og alkoholgruppene.
5. Fremgangsmåte ifölge krav 1 - 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at fluss-saltet i den klare til gjennomskinnelige væsken er et ammoniumhalogenid.
6. Fremgangsmåte ifölge krav 5, k a r a k t e r i s e r t v e d at den klare til gjennomskinnelige væsken inneholder ammoniumklorid og ammoniumfluorid som flussmiddel.
7. Fremgangsmåte ifölge krav 1 - 6, k a r a k t e r i s e r t v e d at den klare til gjennomskinnelige væsken inneholder minst 40 % sinkhalogenid.
8. Fremgangsmåte ifölge krav 1 - 7, k a r a k t e r i s e r t v e d at sinkhalogenidet i den klare til gjennomskinnelige væsken er sinkklorid.
9. Fremgangsmåte ifölge krav 1 - 8, k a r a k t e r i s e r t v e d at den klare til gjennomskinnelige væsken består av 37.5 deler sinkhalogenid, 0.12 - 1.69 deler kobberhalogenid, 0.9 - 1.5 deler ammoniumhalogenid, og 0.3 - 0.6 deler natriumfluorid som flussmiddel, og 22.5 - 37.5 deler av et væskeformig alifatisk keton.
10. Fremgangsmåte ifölge krav 9, k a r a k t e r i s e r t v e d at ketonet har en molekylvekt som ikke er større enn 184.
11. Fremgangsmåte ifölge krav 1 - 8, k a r a k t e r i s e r t v e d at den klare til gjennomskinnelige væsken består av 37.5 deler sinkhalogenid, 0.75 deler kobberfluorid, 1.2 deler ammoniumklorid og 0.45 deler natriumfluorid som flussmiddel, og 22.5 deler metylenketon.
12. Fremgangsmåte ifölge krav 1-11, k a r a k t e r i s e r t v e d at metallene oppvarmes ved en ovnstemperatur på 260⁰-816⁰C.

Anførte publikasjoner:

U.S. patent nr. 2.867.077 (20-427)