



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 601 28 923 T2 2008.02.14

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 307 315 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 601 28 923.4

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/EP01/08635

(96) Europäisches Aktenzeichen: 01 960 562.5

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2002/007928

(86) PCT-Anmeldetag: 25.07.2001

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 31.01.2002

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 07.05.2003

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 13.06.2007

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 14.02.2008

(51) Int Cl.⁸: **B23K 35/28 (2006.01)**

B23K 35/02 (2006.01)

B32B 15/01 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

00202662 26.07.2000 EP

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(73) Patentinhaber:

**Aleris Aluminum Koblenz GmbH, 56070 Koblenz,
DE**

(72) Erfinder:

**WITTEBROOD, Adrianus Jacobus, NL-1991 HB
Velserbroek, NL; WIJENBERG, Jacques Hubert,
NL-1019 PE Amsterdam, NL**

(74) Vertreter:

Müller Schupfner Patentanwälte, 80336 München

(54) Bezeichnung: **NICKEL BESCHICHTETES HARTLÖTBLECH**

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

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

Beschreibung**Gebiet der Erfindung**

[0001] Die Erfindung betrifft ein Hartlöblechprodukt, bei dem eine Nickel enthaltende Schicht auf eine Seite einer Mantelschicht aufgebracht wird, die aus einer Al-Si-Legierung, enthaltend Si in einem Bereich von 2 bis 18 Gew.-%, hergestellt ist, und wobei das Hartlöblechprodukt keine Zink oder Zinn enthaltende Schicht als Bindeschicht zwischen der Außenseite der Aluminiummantelschicht oder -schichten und der Nickel enthaltenen Schicht aufweist. Die Erfindung betrifft auch eine hartgelötete Anordnung, umfassend wenigstens ein aus dem Hartlöblechprodukt hergestelltes Bauteil, und ein Verfahren zur Herstellung einer Anordnung von hartgelöteten Bauteilen.

Beschreibung des Standes der Technik

[0002] Für die Zwecke dieser Erfindung wird unter "Hartlöblech" ein Kernblech, zum Beispiel aus Aluminium oder Aluminiumlegierung verstanden, welches auf wenigstens einer Seite eine hartlötbare Aluminiumlegierung oder Lotmaterial aufweist. Typische hartlötbare für eine solche Mantelschicht verwendbare Aluminiumlegierungen sind die Legierungen der Aluminium Association (AA)4xxx-Serie, die typischerweise Si in einem Bereich von 2 bis 18 Gew.-% aufweisen. Die hartlötbaren Aluminiumlegierungen können mit der Kernlegierung auf verschiedene im Stand der Technik bekannte Art und Weisen verbunden werden, zum Beispiel durch Walzverbinden, Kaschieren oder Plattieren, oder halbkontinuierliches oder kontinuierliches Gießen, und thermisches Spritzen.

[0003] Löten unter kontrollierter Atmosphäre ("CAB") und Vakuumlöten ("VB") sind die beiden Hauptverfahren, die zum industriellen Aluminumhartlöten verwendet werden. Industrielles Vakuumlöten wurde seit den 1950-er Jahren verwendet, während CAB in den frühen 1980-er Jahren nach der Einführung von NOCOLOK (Markenzeichen) Hartlöflussmittel populär wurde. Vakuumlöten ist ein im Wesentlichen diskontinuierliches Verfahren und stellt hohe Ansprüche an die Reinheit des Materials. Das Aufbrechen der Oxidschicht wird im Wesentlichen durch das Verdampfen von Magnesium aus der Mantellegierung bewirkt. Es ist stets mehr Magnesium als notwendig in der Mantellegierung vorhanden. Das überschüssige Magnesium kondensiert an kalten Stellen im Ofen und muss regelmäßig entfernt werden. Die Kapitalinvestition für geeignete Ausrüstung ist relativ hoch.

[0004] CAB erfordert einen zusätzlichen Verfahrensschritt vor dem Löten, verglichen mit VB, da ein Hartlöflussmittel vor dem Löten aufgebracht werden muss. CAB ist im Wesentlichen ein kontinuierliches Verfahren, bei dem, wenn ein geeignetes Hartlöflussmittel verwendet wird, große Volumen von hartgelöteten Anordnungen hergestellt werden können. Das Hartlöflussmittel löst die Oxidschicht bei Löttemperatur auf und ermöglicht der Mantellegierung somit zu fließen. Wenn das Nocolok-Flussmittel benutzt wird, muss die Oberfläche gründlich vor dem Aufbringen des Flussmittels gereinigt werden. Um gute Lötergebnisse zu erzielen, muss das Hartlöflussmittel auf der gesamten Oberfläche der hartgelöteten Anordnung aufgebracht werden. Dies kann Schwierigkeiten bei gewissen Arten von Anordnungen auf Grund deren Bauweise auslösen. Zum Beispiel bei Wärmetauschern vom Verdampfertyp können auf Grund deren großen internen Oberfläche Probleme auf Grund des schlechten Zugangs zum Inneren auftreten. Für gute Hartlötergebnisse muss das Flussmittel an der Aluminiumoberfläche vor dem Hartlöten anhaften. Unglücklicherweise kann das Hartlöflussmittel nach dem Trocknen leicht durch kleine mechanische Vibrationen abfallen. Während des Hartlötzzyklusses werden aggressive Dämpfe wie HF erzeugt. Dies stellt hohe Anforderungen an die Korrosionsbeständigkeit der Materialien, die für den Ofen verwendet werden.

[0005] Idealerweise sollte ein Material zur Verfügung stehen, das für CAB benutzt werden kann, aber nicht die Erfordernisse und Nachteile der Hartlöflussmittelanwendung aufweist. Ein solches Material kann an Hersteller von hartgelöteten Anordnungen geliefert werden und kann direkt nach dem Formen der Anordnungsteile verwendet werden. Keine zusätzlichen Arbeitsschritte müssen durchgeführt werden, um die Teile mit Hartlöflussmittel einzustreichen. Derzeit wird nur ein Verfahren für flussmittelfreies Hartlöten im industriellen Maßstab durchgeführt. Das Material für dieses Verfahren kann zum Beispiel ein Standard-Hartlöblech sein, welches aus einer Kernlegierung der AA3xxx-Serie hergestellt ist, welche auf beiden Seiten mit einem Mantel aus einer Legierung der AA4xxx-Serie versehen ist. Bevor das Hartlöblech verwendet werden kann, muss die Oberfläche derart modifiziert werden, dass die natürlich vorkommende Oxidschicht während des Lötzyklus' nicht stört. Die Verfahrensweise zum Erzielen eines guten Harttögens ist, eine gewisse Menge Nickel auf der Oberfläche der Mantellegierung abzulagern. Wenn dieser richtig aufgebracht ist, reagiert das Nickel, wahrscheinlich exotherm, mit dem darunter liegenden Aluminium. Das Nickel kann durch Verwenden einer Abstandsscheibe aus

Nickel zwischen zwei zu verbindenden Teilen aufgebracht werden oder kann durch Elektroplattieren abgeschieden bzw. abgelagert werden. Wenn Elektroplattieren verwendet wird, sollte die Adhäsionskraft des Nickels ausreichend sein, um typischen Formvorgängen zu widerstehen, die zum Beispiel bei der Herstellung von Wärmetauschern verwendet werden.

[0006] Die Verfahren zum Nickelplattieren von Aluminiumhartlötblechen sind aus jedem der US Patente US 3,970,237, US 4,028,200, US 4,388,159, US 4,602,731 und SAE-Artikel Nr. 880446 von B. E. Cheadle und K. F. Dockus bekannt. Gemäß diesen Dokumenten wird Nickel in Kombination mit Blei aufgebracht. Alternativ kann Kobalt in Kombination mit Blei aufgebracht werden. Es ist im Stand der Technik bekannt, dass anstatt von Nickel, Kobalt oder Kombinationen davon auch Eisen verwendet werden kann. Die Bleizugabe wird verwendet, um die Benetzungswirkung der Mantellegierung während des Lötzyklus' zu verbessern. Eine wichtige Eigenschaft dieser Plattierverfahren ist, dass das Nickel oder Kobalt vorzugsweise auf den Siliziumteilchen der Aluminiummantellegierung abgelagert wird. Um ausreichend Nickel oder Kobalt zum Hartlöten auf der Oberfläche zu erhalten, sollte die Aluminiummantellegierung eine relativ große Anzahl an Siliziumteilchen aufweisen, die als Keim für die Nickelablagerung fungieren. Man nimmt an, dass, um ausreichend Kernbildungsstellen zu erhalten, vor dem Plattieren ein Teil des Aluminiums, in das Siliziumteilchen eingebettet sind, durch chemische und/oder mechanische Vorbehandlung entfernt werden sollte. Man hält dies für eine notwendige Bedingung, um eine ausreichende Nickel- und/oder Kobaltdeckung zu erhalten, die als Keime für die Benetzungswirkung der Lotlegierung oder Aluminiummantellegierung dienen.

[0007] Die Verwendung von Blei bei der Herstellung einer geeigneten Nickel- oder Kobaltschicht auf Hartlötblechen weist jedoch mehrere Nachteile auf. Die Plattierbäder zum Elektroplattieren sind relativ komplex, und auf Grund der Anwesenheit von Blei einschließlich von Komponenten wie Salze desselben sind diese sehr viel umweltschädlicher als Plattierbäder mit ausschließlich Nickel oder Kobalt enthaltenden Komponenten. Die Verwendung von Blei zur Herstellung von Produkten wie Automobilprodukten ist unerwünscht und man rechnet damit, dass es in der sehr nahen Zukunft möglicherweise sogar ein Verbot von Blei enthaltenden Produkten oder Produkten geben kann, die über einen oder mehrere Verfahrensschritte hergestellt wurden, welche Blei oder Bleikomponenten umfassen.

[0008] Einige weitere im Stand der Technik enthaltene Offenbarungen über Nickel-Plattieren sind im Folgenden erwähnt.

[0009] Das allgemeine Fachbuch von Wernick und Pinner "The Surface Treatment and Finishing of Aluminium and its Alloys", 5. Auflage, Band 2, Seiten 1023–1071. Dieses Fachbuch beschreibt allgemein Tauchverfahren zum Plattieren auf Aluminium.

[0010] FR-A-2,617,868 beschreibt ein Verfahren zum Herstellen eines Aluminiumproduktes mit einer hartlötbaren Oberflächenbeschichtung aus Zinn oder einer Zinn-Bismuth-Legierung, wobei das Produkt mit einer Zwischenschicht ausgestattet ist. Diese Zwischenschicht umfasst eine erste Schicht aus Zink und eine zweite Schicht aus Nickel, wobei das Nickel durch Elektrolyse aus einem neutralen Elektrolyt abgelagert wurde. Hier wird das darunter gelegene Aluminium oder die Aluminiumlegierung nicht in dem darauffolgenden Hartlötvergang geschmolzen.

Zusammenfassung der Erfindung

[0011] Es ist eine Aufgabe der Erfindung, eine Hartlötblechprodukt mit einem Kernblech und Lotmaterial, das beim Hartlöten schmelzen soll, bereitzustellen, wobei das Lotmaterial eine Aluminiummantelschicht aus einer Al-Si-Legierung und eine Nickelschicht auf der Aluminiummantelschicht umfasst, bei welchen es keine weitere Notwendigkeit für die Zugabe von Blei zu der Nickel enthaltenden Schicht gibt, um eine gute Hartlötbarkeit des Hartlötblechproduktes in eine Anordnung zu erhalten.

[0012] Es ist eine Aufgabe der Erfindung, ein Nickel-plattiertes Hartlötblechprodukt bereitzustellen, welches in einem Vakuumlötverfahren als auch in einem Lötverfahren in kontrollierter Atmosphäre ohne ein Hartlötflussmittel verwendet werden kann, welches jedoch idealerweise für ein CAB-Verfahren ohne ein Hartlötflussmittel geeignet ist.

[0013] Es ist eine weitere Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zum Herstellen einer Anordnung von hartgelötenen Komponenten unter Verwendung des Hartlötblechproduktes der Erfindung bereitzustellen.

[0014] Gemäß der Erfindung in einem Aspekt wird ein Hartlötblechprodukt bereitgestellt, welches ein Kern-

blech (1) aus einer Aluminiumlegierung umfasst, eine Aluminiummantelschicht (2), die auf wenigstens einer Seite des Kernbleches vorhanden ist, und eine Nickel enthaltende Schicht (3) auf der Außenseite einer oder beider Mantelschichten (2), und wobei das Hartlötblechprodukt frei von einer Zink oder Zinn enthaltenden Schicht als Bindeschicht zwischen der Außenseite der Aluminiummantelschicht oder -schichten (2) und der Nickel enthaltenden Schicht (3) ist, dadurch gekennzeichnet, dass die Aluminiummantellegierungsschicht umfasst, in Gew.-%: Si 2 bis 18, Mg bis zu 8,0, Zn bis zu 5,0, Cu bis zu 5,0, Mn bis zu 0,30, In bis zu 0,30, Fe bis zu 0,80, Sr bis zu 0,20, wenigstens ein Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: (Bi 0,01 bis 1,0, Pb 0,01 bis 1,0, Li 0,01 bis 1,0, Sb 0,01 bis 1,0) (vorzugsweise ist der Magnesiumgehalt in der Mantelschicht nicht höher als 2,0%, das heißt Mg ist 0,2 bis 2,0, wenn es im Wesentlichen nur dazu vorhanden ist, die Benetzungswirkung der Hartlötlegierung zu fördern), andere Elemente/Verunreinigungen jeweils bis zu 0,05, insgesamt bis zu 0,20, Rest Aluminium.

[0015] Die Erfindung basiert auf der Einsicht, dass die Aluminiummantelschicht ein oder mehrere Elemente ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Bismuth, Blei, Lithium und Antimon, jeweils in einem Bereich von 0,01 bis 1,0%, enthalten kann, und die Kombination von zwei oder drei dieser Elemente vorzugsweise nicht höher ist als 1,0%, und das Magnesium in einem Bereich von 0,2 bis 2,0% vorhanden sein kann. Die Kombination von Magnesium mit einem oder mehreren weiteren Elementen aus dieser Gruppe übersteigt vorzugsweise nicht 2,5%. Somit kann Magnesium in der Aluminiummantelschicht bis zu 8,0% vorhanden sein, bevorzugte Bereiche sind unten angegeben, um unter anderem die mechanischen Eigenschaften der Aluminiummantelschicht zu verbessern, wobei man auch herausgefunden hat, dass Magnesium in einem Bereich von 0,2 bis 2,0% auch auf ähnliche Weise wie die Elemente ausgewählt aus der Gruppe Bismuth, Blei, Lithium und Antimon wirken kann. Vorzugsweise übersteigt der Magnesiumgehalt in der Mantelschicht nicht 2,0%, wenn es im Wesentlichen nur dazu vorhanden ist, um die Benetzungswirkung der Hartlötlegierung in Kombination mit der vorzugsweise bleifreien Nickelschicht zu fördern. Weitere Legierungselemente können zugegeben werden, um bestimmte Eigenschaften der Aluminiumlegierungsmantelschicht zu verbessern. Im US Patent Nr. 3,970,237 wird erwähnt, dass die Mantelschicht vorzugsweise mit einer Schicht aus Nickel, Nickel-Blei, Kobalt, Kobalt-Blei oder Kombinationen derselben elektroplattiert wird. Das so erhaltene Hartlötblechprodukt ist geeignet für flussmittelfreies Löten unter kontrollierten Atmosphärebedingungen. Man nimmt an, dass die Zugabe von Blei die Benetzbarkeit während des Hartlötens verbessert. Gemäß der Erfindung wurde jedoch überraschenderweise herausgefunden, dass die Nickel- und/oder Kobaltschicht selbst, und welche vorzugsweise durch Elektroplattieren aufgebracht wird, kein Blei als vorgeschriebenen Legierungszusatz umfassen muss. Überraschenderweise wurde entdeckt, dass gleiche oder sogar bessere Ergebnisse erhalten werden können, wenn eines oder mehrere Elemente der Gruppe Bi, Pb, Li und Sb und Mg in den angegebenen Bereichen der Aluminiummantelschicht selbst zugegeben wird. Die Zugabe von einem oder mehreren dieser Legierungselemente zu der Mantelschicht hat den Vorteil, dass die Zusammensetzung des Plattierbades weniger komplex wird, welches ein großer Vorteil in sich selbst darstellt, während die Zugabe der Legierungselemente zum Mantelmaterial (engl. „cladding“) bei der Herstellung der Mantelschicht sehr einfach ist. Auch die Verwendung von umweltschädlichen Bleikomponenten wie bleibasierten Salzen wurde überwunden. Demzufolge kann die aufgebrachte Nickelschicht im Wesentlichen aus Nickel und unvermeidbaren Verunreinigungen bestehen. Aus einem operativen Blickpunkt ist Bismuth das am stärksten bevorzugte Legierungselement der Aluminiummantelschicht. Ferner wurde herausgefunden, dass das Element Bismuth das am stärksten bevorzugte Legierungselement zum Fördern der Benetzbarkeit ist und daher weniger von diesem Element benötigt wird, um die gleiche Wirkung zu erzielen, im Vergleich zur Bleizugabe in die Nickel- und/oder Kobaltschicht. Obgleich Blei als Legierungselement in der Mantelschicht in dem angegebenen Bereich zu der gewünschten Wirkung führt, wird die Zugabe dieses Elements vorzugsweise vermieden, da es von einem Umweltstandpunkt her ein unerwünschtes Element ist.

[0016] Einige Dokumente im Stand der Technik, welche eines oder mehrere Elemente aus dieser Gruppe beschreiben, wenn auch in einem unterschiedlichen Kontext, sind: US Patent Nr. 5,422,191 offenbart ein Hartlötverbundblech umfassend eine Lithium enthaltende Lotlegierungsummantelung auf dem Aluminium-Siliziumkernmaterial. Das Lithium ist im Bereich von 0,01 bis 0,30%, und Magnesium überschreitet nicht 0,05%. Das Hartlötverbundblech kann entweder in einem Vakuumlötverfahren oder in einem Lötverfahren unter kontrollierter Atmosphäre verwendet werden. Falls die Lotlegierung in einem CAB-Verfahren verwendet werden soll, wird ein Hartlötflussmittel verwendet, beispielsweise das wohlbekannte NOCOLOK (Markenzeichen). Ferner wird die Verwendung einer Nickel enthaltenden Schicht nicht erwähnt.

[0017] US Patent 5,069,980 offenbart eine ummantelte Aluminiumlegierung für Vakuumhartlöten. Das Mantelmaterial soll auf beiden Seiten eines Kernbleches verwendet werden. Es enthält 6 bis 14% Silizium, 0 bis 0,6% Magnesium, Rest Aluminium und zusätzlich können wenigstens eines der folgenden Elemente auch in die Mantellegierung aufgenommen werden, um seine Korrosionsbeständigkeit zu verbessern: Pb, Sn, Ni, Cu,

Zn, Be, Li und Ge. Die Rollen dieser Additive in der Mantellegierung werden gleichgesetzt, insoweit als ihre die Korrosionsbeständigkeit verbessernde Wirkung betroffen ist.

[0018] US Patent Nr. 4,721,653 offenbart ein Hartlötblechprodukt mit einem Kernblech, welches auf einer oder beiden Seiten eine Hartlötlegierung, bestehend im Wesentlichen aus 11 bis 13 Gew.-% Silizium, 1,0 bis 2,0 Gew.-% Mg, und Rest Aluminium, aufweist. Diese Magnesium enthaltende Mantelschicht wird ausschließlich in einem Vakuumhartlötverfahren verwendet, und die Verwendung einer Nickel enthaltenden Schicht wird nicht erwähnt.

[0019] Die Französische Anmeldung Nr. FR-2354171 offenbart ein Aluminiumhartlötblechprodukt mit einer Mantelschicht umfassend, in Gew.-%, 7 bis 14% Silizium, 0,02 bis 2% Magnesium, 0,05 bis 0,3% Blei, höchstens 0,6% Eisen, höchstens 0,3% Mn, Rest Aluminium und Verunreinigungen. Diese Magnesium enthaltende Mantelschicht wird ausschließlich in einem Vakuumhartlötverfahren verwendet, und die Verwendung einer Nickel enthaltenden Schicht wird nicht erwähnt.

[0020] Die Europäische Patentanmeldung Nr. EP-0227261 offenbart eine Kernlegierung zur Verwendung in einem Hartlötblechprodukt. Das Hartlötblechprodukt soll in einem Vakuumhartlötverfahren verwendet werden. Die Aluminiumkernlegierung enthält Vanadium im Bereich von 0,02 bis 0,4 Gew.-% zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit der Legierung.

[0021] Die Nickel enthaltende Schicht ist vorzugsweise eine elektroplattierte Schicht. Vorzugsweise weist die Nickel enthaltende Schicht in dem Hartlötblechprodukt eine Dicke von bis zu 2,0 µm, vorzugsweise bis zu 1,0 µm, und am stärksten bevorzugt bis zu 0,5 µm auf. Eine Beschichtungsdicke von mehr als 2,0 µm erfordert eine verlängerte Behandlungszeit zum Plattieren und kann zu Faltenbildung des geschmolzenen Lotmaterials während des Lötzens führen. Eine bevorzugte minimale Dicke für diese Nickel enthaltende Schicht ist 0,3 µm. Vorzugsweise ist die Nickel enthaltende Schicht im Wesentlichen bleifrei und stärker bevorzugt auch Bismuth-frei. Andere Techniken wie Walzverbinden, stromloses Plattieren, thermisches Spritzen, chemisches Gasphasenabscheiden und physikalisches Gasphasenabscheiden oder andere Techniken zum Aufbringen von Metallen oder Metalllegierungen aus einem Gas oder einer Gasphase können verwendet werden.

[0022] In einer Ausführungsform des Hartlötblechproduktes weist jede Aluminiummantelschicht eine Dicke in einem Bereich von etwa 2 bis 20% der Gesamtdicke der Gesamthartlötblechproduktdicke auf.

[0023] In einer bevorzugten Ausführungsform des Hartlötblechproduktes gemäß der Erfindung hat der Bismuth-Zutat in der Aluminiummantelschicht einen oberen Grenzwert von 0,5%. Ein geeigneter unterer Grenzwert für den Bismuth-Zusatz ist 0,01% und stärker bevorzugt 0,05%.

[0024] In einer Ausführungsform des Hartlötblechproduktes gemäß der Erfindung hat der Lithium-Zusatz in der Aluminiummantelschicht einen oberen Grenzwert von 0,5%. Ein geeigneter Bereich für den Lithium-Zusatz ist 0,01 bis 0,3%.

[0025] In einer Ausführungsform des Hartlötblechproduktes gemäß der Erfindung hat der Antimon-Zusatz in der Aluminiummantellegierung eine obere Grenze von 0,5%. Ein geeigneter Bereich für den Antimon-Zusatz ist 0,01 bis 0,3%.

[0026] In einer Ausführungsform umfasst die Aluminiummantelschicht, in Gew.-%, Si in einem Bereich 2 bis 18%, und vorzugsweise 7 bis 18%, als Legierungselement und ferner Magnesium in einem Bereich von bis zu 8,0%, und vorzugsweise bis zu 5,0%. Vorzugsweise liegt Magnesium in einem Bereich von 0,2 bis 5,0%, und stärker bevorzugt von 0,5 bis 2,5%. Weitere Legierungselemente können in geeigneten Bereichen zugegeben werden. Es hat sich herausgestellt, dass bei der Verwendung des Hartlötblechproduktes in einem Lötzzyklus die Anwesenheit von Magnesium in der Aluminiummantelschicht keine negativen Auswirkungen während des Hartlötens hat. Dies ist eine bedeutende Verbesserung gegenüber bekannten Nickel-plattierten Hartlötblechprodukten. Es erlaubt die Gestaltung von Mantelschichten, die zu der Festigkeit des gesamten Hartlötblechproduktes beitragen können, oder alternativ können die Hartlötblechprodukte dünnere Mantelschichten aufweisen. Ferner erlaubt es, dass Magnesium enthaltende Hartlötbleche sowohl beim Vakuumhartlöten als auch flussmittelfreiem Löten unter kontrollierter Atmosphäre verwendet werden können. Die letztere Möglichkeit hat viele wirtschaftliche und technische Vorteile. Außerdem wurde entdeckt, dass auf Grund der Zugabe von sowohl Bismuth als auch Magnesium als Legierungselemente der Bedarf für die Zugabe von benetzungs- oder bindungsfördernden Legierungselementen zu der darauffolgend aufgebrachten Nickelschicht überwunden werden kann. Das Hartlötblechprodukt gemäß der Erfindung kann einfach in existierenden industriellen Hart-

lötstraßen verwendet werden.

[0027] In einer anderen Ausführungsform umfasst die Aluminiummantelschicht, in Gew.-%, Si in einem Bereich von 2 bis 18%, und vorzugsweise 7 bis 18%, als Legierungselement, und ferner Zink in einem Bereich bis zu 5,0%. Vorzugsweise liegt Zink in dem Bereich von 0,5 bis 3%. Weitere Legierungselemente wie beispielsweise, aber nicht beschränkt auf, Mg, In und Cu können weiter in geeigneten Bereichen zugegeben werden. Gemäß der Erfindung hat sich herausgestellt, dass die Anwesenheit von Zink im Mantel bei der Verwendung dieses Hartlöblechproduktes keine nachteiligen Effekte während des Hartlöbens hat. Dies wird als eine bedeutende Verbesserung gegenüber bekannten Hartlöblechprodukten angesehen. Es erlaubt die Schaffung eines Mantels, welcher zur Festigkeit des gesamten Hartlöblechproduktes beitragen kann. Ferner kann das Hartlöblechprodukt, bei dem der Mantel Zink als absichtlich zugegebenes Legierungselement enthält, sowohl beim Vakuumlöten als auch beim flussmittelfreien Löten unter kontrollierter Atmosphäre verwendet werden, wobei beide Verfahren in einem industriellen Maßstab verwendet werden.

[0028] In einer weiteren Ausführungsform umfasst die Aluminiummantelschicht, in Gew.-%, Si in einem Bereich von 2 bis 18%, und vorzugsweise 7 bis 18%, als Legierungselement, und ferner Kupfer in einem Bereich von bis zu 5,0%. Vorzugsweise liegt Kupfer in dem Bereich von 3,2 bis 4,5%. Weitere Legierungselemente wie zum Beispiel, jedoch nicht beschränkt auf, Mg, In und Zn können in geeigneten Bereichen zugegeben werden. Gemäß der Erfindung hat man herausgefunden, dass, wenn dieses Hartlöblechprodukt in einem Hartlötzzyklus verwendet wird, die Anwesenheit von Kupfer in dem Mantel keine schädlichen Wirkungen während des Hartlöbens hat. Dies ist eine bedeutende Verbesserung gegenüber bekannten Hartlöblechprodukten. Es erlaubt die Schaffung einer Aluminiummantelschicht, die zu der Festigkeit des gesamten Hartlöblechproduktes beitragen kann. Ferner kann das Hartlöblechprodukt, bei dem die Aluminiummantelung Kupfer als absichtlich beigefügtes Legierungselement enthält, sowohl beim Vakuumhartlöten als auch beim flussmittelfreien Löten unter kontrollierter Atmosphäre verwendet werden, wobei beide Verfahren in einem industriellen Maßstab durchgeführt werden.

[0029] In allen Ausführungsformen der Aluminiummantelschicht kann Indium in einem Bereich von bis zu 0,30% als Legierungselement vorhanden sein, um ein stärker elektronegatives Korrosionspotenzial der Mantellegierung im Vergleich zu der Aluminiumkernlegierung zu erreichen. Man hat herausgefunden, dass Indium sehr viel effektiver zur Verringerung des Korrosionspotenzials der Legierung ist als Zink-Zusätze. Typischerweise ist 0,1% Indium genauso wirkungsvoll wie 2,5% Zink.

[0030] In allen Ausführungsformen der Aluminiummantelschicht kann Mangan in der Aluminiummantelschicht als Verunreinigungselement in einem Bereich von bis zu 0,30% vorhanden sein, und ist vorzugsweise nur bis zu 0,10% vorhanden, und stärker bevorzugt bis zu 0,05%.

[0031] In allen Ausführungsformen der Aluminiummantelschicht kann Eisen in der Mantelschicht als ein typisches Verunreinigungselement in Aluminiumlegierungen in einem Bereich von bis zu 0,8%, und vorzugsweise in einem Bereich von bis zu 0,04% vorhanden sein.

[0032] In allen Ausführungsformen der Aluminiummantelschicht kann Strontium in einem Bereich von bis zu 0,20% zugegeben werden, um das in der Aluminiummantelschicht vorhandene Silizium während der Verfestigung zu verändern, wenn die Aluminiummantellegierung gegossen wird, und während des Hartlöbens. Eine stärker bevorzugte Obergrenze für den Strontium-Zusatz ist bis zu 0,05%.

[0033] In einer Ausführungsform des Hartlöblechproduktes gemäß der Erfindung ist das Kernblech eine Aluminiumlegierung umfassend Magnesium in einem Bereich von bis zu 8,0%. In einer bevorzugten Ausführungsform ist Magnesium in einem Bereich von 0,5 bis 5,0%. Weitere Legierungselemente können in geeigneten Bereichen zugegeben werden. Man hat herausgefunden, dass, wenn das Hartlöblechprodukt der Erfindung verwendet wird, die Anwesenheit von Magnesium in der Mantelschicht keine schädlichen Auswirkungen während des Hartlöbens hat. Dies wird als eine bedeutende Verbesserung gegenüber den bekannten Nickelplatierten Hartlöblechen angesehen. Die Diffusion von Magnesium vom Kern in den Mantel während der Herstellung des Hartlöblechproduktes selbst und seine Anwendung in einem darauf folgenden Hartlötverfahren scheint keine negativen Auswirkungen auf die Hartlöbarkeit des Hartlöblechproduktes gemäß der Erfindung zu haben. Dies erlaubt die Schaffung von hochfesten Hartlöblechprodukten mit einem Aluminiumkernblech mit Magnesium in dem angegebenen Bereich als ein wichtiges festigkeitsförderndes Element. Das Hartlöblechprodukt kann sowohl beim Vakuumhartlöten als auch beim flussmittelfreien Löten unter kontrollierter Atmosphäre verwendet werden, wobei beide Vorgänge extensiv auch in industriiellem Maßstab verwendet werden.

[0034] Bei dem Hartlötblechprodukt gemäß der Erfindung kann das Kernblech mit der Aluminiummantelschicht über eine oder mehrere Zwischenschicht(en) gekoppelt werden. Die Vorteile einer solchen Zwischenschicht oder Zwischenschichten wurden zum Beispiel im US Patent Nr. 2,821,014 beschrieben, deren Inhalt hiermit in diese Anmeldung aufgenommen wird.

[0035] Die Erfindung stellt ferner eine hartgelötete Anordnung umfassend wenigstens ein Bauteil aus einem gemäß der oben beschriebenen Erfindung hergestellten Hartlötblechprodukt bereit.

[0036] Gemäß einem weiteren Aspekt der Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung einer hartgelöteten Anordnung unter Verwendung von einem oder mehreren Hartlötblechprodukten gemäß der Erfindung bereitgestellt, welche die aufeinander folgenden Verfahrensschritte umfasst:

- (a) Formen der Bauteile, von denen wenigstens eines aus einem Hartlötblechprodukt der oben beschriebenen Erfindung hergestellt ist;
- (b) Anordnen der Bauteile zu einer Anordnung;
- (c) Hartlöten der Anordnung unter Vakuum oder unter einer inerten Atmosphäre ohne Hartlötflussmittel bei erhöhter Temperatur über einen Zeitraum, der ausreichend lang ist, um die Lotlegierung zu schmelzen und zu verteilen, wobei die Lotlegierung von wenigstens der Aluminiummantellegierung (2) gemäß der Erfindung und der Ni-Schicht (3) gebildet ist;
- (d) Abkühlen der hartgelöteten Anordnung. Die Abkühlungsrate kann in dem Bereich von typischen Hartlöt-ofen-Abkühlraten liegen. Typische Abkühlraten sind Abkühlraten von wenigstens 10°C/min oder mehr, typischerweise 40°C/min oder mehr.

[0037] In Abhängigkeit von der Aluminiumlegierung des Kernbleches kann das Verfahren ferner den weiteren Verfahrensschritt (e) des Auslagerns der hartgelöteten und abgekühlten Anordnung einschließen, um die mechanischen und/oder Korrosionseigenschaften der erhaltenen Anordnung zu optimieren. Man hat herausgefunden, dass die Verwendung des Hartlötblechproduktes gemäß der Erfindung zu einer um etwa 10°C niedrigeren Hartlöttemperatur führt. Diese verringerte Hartlöttemperatur erlaubt eine signifikante Verringerung der Bearbeitungszeit für einen gesamten Hartlötzyklus in industriellem Maßstab, typischerweise wurde eine Zeitverkürzung von 20% oder mehr entdeckt.

[0038] Gemäß einem weiteren Aspekt der Erfindung wird ein Verfahren zur Verwendung der Aluminiummantelschicht wie oben und ferner an anderer Stelle in der vorliegenden Beschreibung beschrieben, in einem Hartlötblechprodukt bereitgestellt.

[0039] Gemäß einem weiteren Aspekt der Erfindung wird ein Verfahren zur Verwendung der Aluminiummantellegierung wie oben und ferner an anderer Stelle in der vorliegenden Beschreibung beschrieben, in einem Hartlötblechprodukt in einem Verfahren zur Herstellung einer hartgelöteten Anordnung in einem Lötverfahren unter inerter Atmosphäre (CAB) in Abwesenheit eines Hartlötflussmittels bereitgestellt.

Kurzbeschreibung der Zeichnungen

[0040] Die Erfindung wird nun durch mehrere nicht-beschränkende Beispiele und in Bezug auf die beiliegenden Zeichnungen beschrieben, in denen:

[0041] [Fig. 1](#) ein schematischer Längsschnitt ist, der die Struktur des Hartlötblechproduktes gemäß dem Stand der Technik zeigt;

[0042] [Fig. 2](#) ein schematischer Längsschnitt ist, der die Struktur des Hartlötblechproduktes gemäß der Erfindung zeigt;

[0043] [Fig. 3](#) ein schematischer Längsschnitt ist, der die Struktur des Hartlötblechproduktes gemäß der Erfindung zeigt.

Beschreibung von bevorzugten Ausführungsformen

[0044] [Fig. 1](#) zeigt schematisch Hartlötblech gemäß dem Stand der Technik, wie er durch ein Verfahren gemäß zum Beispiel US Patent Nr. 3,970,237 erhalten werden würde. Das Hartlötblechprodukt besteht aus einem Kernblech 1, welches auf einer oder beiden Seiten mit einer Aluminiummantelschicht 5, umfassend eine Al-Si-Legierung, ummantelt ist. Auf der Mantelschicht 5 ist eine dünne Nickel-Bleischicht 3 mittels Elektroplattieren aufgebracht.

[0045] [Fig. 2](#) zeigt schematisch Hartlötblech gemäß der vorliegenden Erfindung, bei dem zwischen der Mantelschicht 2 umfassend eine Al-Si-Bi-Legierung und der Nickelschicht 3, die Vorteile desselben sind oben angegeben. In [Fig. 2](#) ist die Schicht 3 nur auf einer Seite des Hartlötblechs gezeigt, es wird dem Fachmann jedoch sofort offensichtlich sein, dass diese auch auf beiden Seiten des Hartlötblechproduktes aufgebracht sein kann. Die Zusammensetzung der verschiedenen Schichten und deren Vorteile wurden oben beschrieben.

[0046] [Fig. 3](#) zeigt schematisch ein weiteres Hartlötblech gemäß der vorliegenden Erfindung, welche die Schichten der [Fig. 2](#) und ferner eine Zwischenschicht 4 zwischen dem Kernblech 1 und der Aluminiummantelschicht 2 auf beiden Seiten aufweist. In [Fig. 3](#) ist die Schicht 3 nur auf einer Seite des Hartlötblechproduktes gezeigt, es wird für den Fachmann jedoch sofort offensichtlich sein, dass diese auch auf beiden Seiten des Hartlötblechproduktes aufgebracht sein kann. Zusätzlich kann die Zwischenschicht 4 auch auf einer Seite des Hartlötblechproduktes aufgebracht sein. Die mögliche Zusammensetzung der verschiedenen Schichten und deren Vorteile wurden oben beschrieben.

Beispiel

[0047] In einem Labormaßstab wurden zum Testen Aluminiumhartlötblechprodukte aus einer Kernlegierung der Aluminium Association (AA)3003-Serie hergestellt, die auf einer Seite mittels Walzverbinden mit Aluminiummantellegerungen der AA4000-Serie mit vier verschiedenen Zusammensetzungen (siehe Tabelle 1) ummantelt waren, mit einer Gesamtdicke von 0,5 mm und einer Dicke der Mantelschicht von etwa 50 µm, und wie in Tabelle 2 dargestellt behandelt.

[0048] Die Behandlung bestand aus den folgenden aufeinander folgenden Verfahrensschritten:

- Reinigen durch Eintauchen für 180 sec. in ChemTec 30014 (ein kommerziell erhältlicher Entfetter und basischer Ätzreiniger), gefolgt von Spülen;
- Basisches Ätzen für 20 sec. in ChemTec 30203 (ein kommerziell erhältlicher basischer Ätzreiniger) bei Umgebungstemperatur, gefolgt von Spülen;
- Wahlweise Entschmutzen für 4 sec. in einem säurehaltigen oxidierenden Bad, typischerweise 20 bis 50 Vol.% Salpetersäure, umfassend ChemTec 11093 (ein kommerziell erhältlicher Beiz-Aktivator) bei Umgebungstemperatur, gefolgt von Spülen;
- Nickel-Elektroplattieren, und Spülen.

[0049] Für das Nickel-Elektroplattieren wurde ein basisches Bad ohne irgendwelches Blei oder Bismuth verwendet, welches in Tabelle 2 mit "L-" bezeichnet ist. Das Blei- und Bismuth-freie basische Bad umfasste 50 g/l Nickelsulfat, 50 g/l Nickelchlorid, 30 g/l Natriumcitrat und 75 ml/l Ammoniumhydroxid (30%). Die Plattierbedingungen bei 26°C waren dergestalt, dass eine Plattierzeit von 50 sec. bei einer Stromdichte von 3 A/dm² zu einer Nickel-plattierten Schicht von 0,5 µm Dichte führte.

[0050] Die Hartlötbarkeit wurde wie folgt beurteilt. In einem Labor-Testmaßstab wurden Hartlöttests in einem kleinen Quarzofen durchgeführt. Kleine Abschnitte von 25 mm × 25 mm wurden aus den Nickel-plattierten Blechen ausgeschnitten. Ein schmaler Streifen einer AA3003-Legierung mit den Abmessungen 30 mm × 7 mm × 1 mm wurde in der Mitte in einem Winkel von 45° gebogen und auf die Abschnitte gelegt. Der Streifen auf den Abschnittsproben wurde unter fließendem Stickstoff erhitzt, mit einer Erwärmung in etwa 10 Minuten von Raumtemperatur auf 580°C, Verweilzeit bei 580°C von 1 Minute, Abkühlen von 580°C auf Raumtemperatur. Der Hartlötvorgang wurde hinsichtlich der möglichen Bildung von Falten, Kapillarvertiefung und Kehlnahbildung beurteilt. Eine Gesamtbeurteilung wurde abgegeben, wobei (–) = schlechte Lötbarkeit, (–1±) = ausreichende Lötbarkeit, (+) = gute Lötbarkeit, und (+) = hervorragende Lötbarkeit. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

[0051] Die Ergebnisse der Mantelschicht Nr. 2 zeigen, dass die Zugabe von Bismuth zur Ummantelung zu einer hervorragenden Hartlötbarkeit führt. Folglich kann die Zugabe von Blei und/oder Bismuth direkt auf die Nickelschicht gemäß der Erfindung unterbleiben. Die Ergebnisse der Mantelschicht Nr. 3 zeigen, dass die Zugabe von Bismuth zur Aluminiumummantelung in Kombination mit Magnesium immer noch zu einer hervorragenden Hartlötbarkeit führt. Die Ergebnisse der Mantelschicht Nr. 4 zeigen, dass die Zugabe von Bismuth zur Aluminiumummantelung in Kombination mit Zink immer noch zu einer hervorragenden Haltlötbarkeit führt. Wenn jedoch weder Bismuth noch Blei in der Mantelschicht vorhanden ist, noch Blei in der Nickelschicht anwesend ist, führt dies zu einer schlechten Hartlötbarkeit (siehe Mantellegerung Nr. 1).

Tabelle 1

Zusammensetzung der Mantellegierung, in Gew.-%, Rest Aluminium und unvermeidbare Verunreinigungen.

Legie- rung	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Bi
1	10,0	0,3	< 0,01	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,003	-
2	9,9	0,2	< 0,01	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,003	0,09
3	9,6	0,25	< 0,01	< 0,02	1,35	< 0,02	0,003	0,13
4	7,6	0,35	< 0,01	< 0,02	< 0,02	1,02	0,003	0,11

Tabelle 2

Verwendete Vorbehandlung und Testergebnisse.

Mantellegie- rung Nr.	Reinigen	Ätzen	Entschmutz.	Ni-Plattieren	Hartötbarkeit
1	Ja	Ja	Ja	L	-
1	Ja	Ja	Nein	L	-
2/3/4	Ja	Ja	Ja	L	+

Patentansprüche

1. Hartlötblechprodukt umfassend ein Kernblech (1) aus einer Aluminiumlegierung, eine Aluminiummantelschicht (2), die auf wenigstens einer Seite des Kernblechs vorhanden ist, und eine Nickel enthaltenden Schicht (3) auf der Außenseite einer oder beider Mantelschicht(en) (2), und wobei das Hartlötblechprodukt frei von einer Zink oder Zinn enthaltenden Schicht als Bindeschicht zwischen der Außenseite der Aluminiummantelschicht oder -schichten (2) und der Nickel enthaltenden Schicht (3) ist, dadurch gekennzeichnet, dass die Aluminiummantellegierungsschicht in Gew.-% umfasst:

Si 2 bis 18

Mg bis zu 8,0

Zn bis zu 5,0

Cu bis zu 5,0

Mn bis zu 0,30

In bis zu 0,30

Fe bis zu 0,80

Sr bis zu 0,20

wenigstens ein Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

Bi 0,01 bis 1,0

Pb 0,01 bis 1,0

Li 0,01 bis 1,0

Sb 0,01 bis 1,0

Verunreinigungen jeweils bis zu 0,05, insgesamt bis zu 0,20, Rest Aluminium.

2. Hartlötblechprodukt nach Anspruch 1, wobei die Nickel enthaltende Schicht (3) im Wesentlichen bleifrei ist.

3. Hartlötblechprodukt nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Nickel enthaltende Schicht (3) im Wesentlichen bismutfrei ist.

4. Hartlötblechprodukt nach Anspruch 1 bis 3, wobei die Nickel enthaltende Schicht (3) eine Dicke von nicht mehr als 2,0 µm, bevorzugt nicht mehr als 1,0 µm hat.

5. Hartlötblechprodukt nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Aluminiummantelschicht (2) Mg in ei-

ner Menge im Bereich von 0,2 bis 5,0 Gew.-% enthält.

6. Hartlötblechprodukt nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Aluminiummantelschicht (2) Mg in einer Menge im Bereich von 0,2 bis 2,0 Gew.-% enthält.

7. Hartlötblechprodukt nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Aluminiummantelschicht (2) Zn in einer Menge im Bereich von 0,5 bis 3,0 Gew.-% enthält.

8. Hartlötblechprodukt nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Aluminiummantelschicht (2) Bi in einer Menge im Bereich von 0,01 bis 5,0 Gew.-% enthält.

9. Hartlötblechprodukt nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei das insgesamt in der Aluminiummantelschicht (2) enthaltene Bi, Pb, Li und Sb im Bereich von gleich oder weniger als 1,0 Gew.-% liegt.

10. Hartlötblechprodukt nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei das Kernblech (1) über eine Zwischenschicht (4) an die Aluminiumlegierungsmantelschicht (2) gekoppelt ist.

11. Hartlötblechprodukt nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei das Kernblech (1) eine Aluminiumlegierung ist, die Magnesium in einer Menge von bis zu 8,0% enthält.

12. Anordnung von durch Hartlöten verbundenen Bauteilen, wobei wenigstens ein Bauteil ein Hartlötblechprodukt gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 ist.

13. Verfahren zur Herstellung einer Anordnung von hartgelöteten Bauteilen, umfassend die aufeinander folgenden Verfahrensschritte:

(a) Bilden der Bauteile, von denen wenigstens eines aus einem Hartlötblechprodukt gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 hergestellt ist;

(b) Anordnen der Bauteile zu einer Anordnung;

(c) Hartlöten der Anordnung unter Vakuum oder unter einer inerten Atmosphäre in Abwesenheit von Hartlötflussmittel bei erhöhter Temperatur über einen Zeitraum, der ausreicht, um die Mantelschicht zu schmelzen und zu verteilen;

(d) Abkühlen der hartgelöteten Anordnung.

14. Verfahren zur Verwendung einer Aluminiummantellegierung in einem Hartlötblech gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11.

15. Verfahren zur Verwendung einer Aluminiummantellegierung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 in einem Hartlötverfahren unter inerter Atmosphäre in Abwesenheit von Hartlötflussmittel.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

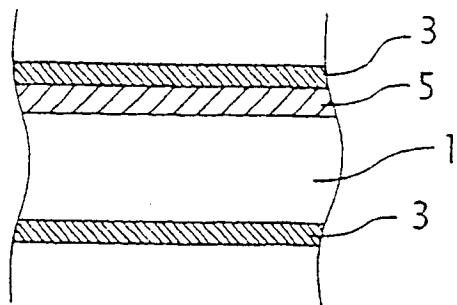


Fig. 1
(Stand der Technik)

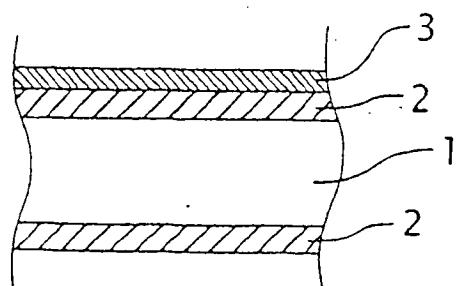


Fig. 2

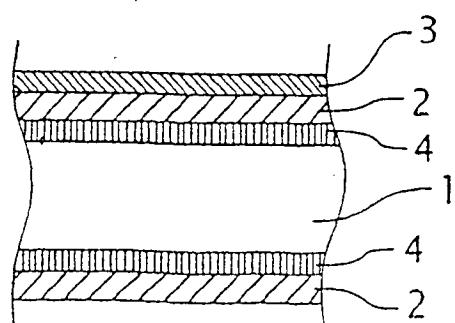


Fig. 3