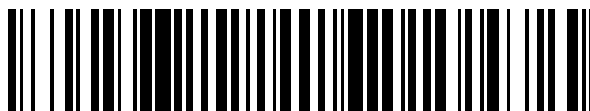


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 719 299**

51 Int. Cl.:

B23K 1/00 (2006.01)

B23K 1/20 (2006.01)

B23K 35/00 (2006.01)

B23K 35/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.11.2009** **PCT/EP2009/065566**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.06.2010** **WO10060869**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.11.2009** **E 09755914 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2019** **EP 2370228**

54 Título: **Fundente anticorrosivo**

30 Prioridad:

25.11.2008 EP 08169856

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

09.07.2019

73 Titular/es:

SOLVAY FLUOR GMBH (100.0%)
Hans-Böckler-Allee 20
30173 Hannover, DE

72 Inventor/es:

BECKER, ANDREAS;
BORN, THOMAS;
GARCIA-JUAN, PLACIDO;
OTTMANN, ALFRED y
SWIDERSKY, HANS-WALTER

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 719 299 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Fundente anticorrosivo

La invención hace referencia a un fundente para soldar aluminio, un proceso para soldadura y partes de aluminio soldadas con anticorrosión mejorada y la aplicación de algunos compuestos de litio para mejorar la resistencia a la corrosión de partes de aluminio soldadas.

En la técnica, se sabe que la soldadura de partes de aluminio se puede realizar utilizando fundentes basados en fluoroaluminatos de metal alcalino. Los fundentes de este tipo se suelen considerar no corrosivos. Véase, por ejemplo, la patente de Estados Unidos 3,971,501 que aplica a un fundente basado en KAlF_4 y K_3AlF_6 , o la patente de Estados Unidos 4,689,092 que aplica a un fundente basado en fluoroaluminatos de potasio y fluoroaluminatos de cesio. La patente de Estados Unidos 6,949,300 divulga una pulverización cinética en sustratos de metal de una composición de soldadura que comprende un protector contra la corrosión, un relleno de soldadura y/o un fundente no corrosivo.

Si las partes de aluminio soldadas con fundentes con base de fluoroaluminato de potasio entran en contacto con agua o líquidos acuosos durante un tiempo extendido, éstas mostrarán signos de corrosión. Esto es divulgado por Bo Yang et al. en Journal of ASTM International, Vol. 3, Edición 10 (2006). La corrosión se puede reconocer por la apariencia de turbidez en el agua o líquido y parece inducir, por ejemplo, la formación de hidróxido de aluminio.

Aparentemente, esta corrosión es causada por iones de fluoruro que son filtrados de los residuos de soldadura si las partes soldadas están en contacto con agua durante períodos extendidos de tiempo, por ejemplo, durante al menos un día o más. El objeto de la presente invención es proporcionar un fundente que brinda partes de aluminio soldadas con mejores propiedades anticorrosivas, especialmente después del contacto con agua. Otro objeto de la invención es proporcionar un proceso de soldadura donde se aplica un fundente nuevo. Otro objeto de la invención es proporcionar partes soldadas con mejor protección contra la corrosión, especialmente cuando entra en contacto con el agua.

Se descubrió que la adición de sales de litio, preferentemente LiF y especialmente de fluoroaluminatos, cuyos cationes comprenden cationes de Li o consisten de cationes de Li , a fundentes para la soldadura de aluminio mejora y por ende incrementa la resistencia a la corrosión de las partes de aluminio soldadas contra la corrosión ocasionada por el agua, especialmente agua estancada. Dicho contacto con agua estancada se produce, por ejemplo, cuando se almacenan partes soldadas al aire libre.

Por lo tanto, un aspecto de la invención hace referencia al uso de sales de litio, preferentemente LiF y especialmente fluoroaluminatos que contienen cationes de Li para mejorar la resistencia a la corrosión del aluminio causada por el contacto con agua, especialmente, agua estancada y composiciones acuosas, por ejemplo, agua de enfriamiento, especialmente para motores de vehículos. En otras palabras, se proporciona un proceso para mejorar la resistencia a la corrosión de las partes soldadas hechas de aluminio - este término en la presente invención incluye aleaciones de aluminio - contra la corrosión causada por el contacto con agua o composiciones acuosas donde se aplica un fundente modificado para la soldadura de aluminio que contiene cationes de Li . Los cationes de Li se pueden contener en forma homogénea en el fundente; dicho fundente se puede preparar ventajosamente mediante un método de coprecipitación. Esto se explicará más adelante. Alternativamente, los cationes de Li se pueden contener en un aditivo. En esta alternativa, los cationes de Li están contenidos en el aditivo. Los aditivos preferidos son LiF o fluoroaluminatos, cuyos cationes comprenden cationes de Li o consisten de cationes de Li (especialmente adecuados para, por ejemplo, K_2LiAlF_6 y Li_3AlF_6). En el siguiente, este fundente que contiene cationes de Li se denominará comúnmente, "fundente modificado", mientras que el fundente que no contiene cationes de Li se denominará "fundente básico". El contacto con el agua o con composiciones acuosas dura, preferentemente, períodos extendidos de tiempo. Esto sucede, por ejemplo, cuando las partes soldadas entran en contacto con agua estancada o líquidos de enfriamiento.

En principio, el fundente modificado puede comprender un fundente básico adecuado para la soldadura de aluminio. Por ejemplo, se puede utilizar un fundente básico de fluorozincato de metal alcalino, especialmente un fundente básico de fluorozincato de potasio. Dichos fundentes básicos se divulgan en, por ejemplo, las patentes de Estados Unidos 432221 y 6743409. Los fundentes básicos basados en fluoroaluminato de potasio también son muy adecuados. Dichos fundentes básicos se describen, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos 3951328, la patente de Estados Unidos 4579605, y la patente de Estados Unidos 6221129. Los fundentes básicos que contienen fluoroaluminato de potasio y cationes de cesio, por ejemplo, en la forma de fluoroaluminato de potasio y fluoroaluminato de cesio, como se describen en la patente de Estados Unidos 4670067 y la patente de Estados Unidos 4689062, también son muy adecuados. Los fundentes básicos que contienen cesio son especialmente adecuados para soldar aleaciones de aluminio y magnesio. También se pueden utilizar fundentes que contienen fluoroaluminato de potasio y Si y opcionalmente, fluoroaluminato de cesio. También se pueden utilizar los precursores de fundente básicos, especialmente hexafluorosilicato de potasio. Preferentemente, el fundente básico contiene o consiste de al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste de KAlF_4 , K_2AlF_5 , CsAlF_4 , Cs_2AlF_5 , Cs_3AlF_6 , KZnP_3 , K_2SiF_6 , y sus hidratos.

Un fundente que comprende fluoruro de litio es conocido de EP-A-0 091231. Se establece que el contenido de LiF no debería ser menor que un 2% en peso y no debería exceder un 7% en peso. Se puede asumir que el contenido de Li⁺ está presente en el fundente en lugar de en forma de complejos de fluoroaluminatos que en forma libre. Se menciona que estos fundentes son muy adecuados para soldar aleaciones de Al-Mg. En GB-A 2 224 751, se describe un método para tratar una pieza de trabajo de aluminio. Se proporciona un tratamiento de la pieza de trabajo con un óxido de carbono, por ejemplo, durante la soldadura. A través del tratamiento, la pieza de trabajo se ennegrece. La formación de un revestimiento negro se mejora cuando está presente LiF en el fundente. No hay indicación en estos documentos que la resistencia de las partes de aluminio soldadas durante el contacto con agua estancada podría mejorar con la soldadura con fundentes que contienen sales que comprenden cationes de Li e iones de fluoruro.

- 10 En general, el contenido de Li⁺ (este término denota el catión de Li) en el fundente modificado debería ser al menos tan alto que se lograría el grado deseado de protección contra la corrosión. En general, el contenido de Li⁺, cuando el peso seco total del fundente modificado se fija en un 100% en peso, es igual o mayor que un 0,1% en peso.

Esta característica será explicada con más detalle para la adición de Li₃AlF₆.

- 15 Un contenido de un 0,1% en peso de Li⁺ corresponde a un contenido de aproximadamente un 1% en peso (exactamente: un 0,77 % en peso) de Li₃AlF₆ en el fundente modificado, por ejemplo, un fundente de fluoroaluminato potásico, por ejemplo, en Nocolok®, un fundente que consiste básicamente de KAIF₄ y K₂AlF₅; contiene aproximadamente un 20% en peso de K₂AlF₅ y un 80% en peso de KAIF₄. Preferentemente, el contenido de Li⁺ en el fundente modificado es igual o mayor que un 0,13% en peso.

- 20 El contenido de Li⁺ puede ser muy alto. En general, el contenido de Li⁺ en el fundente modificado es igual o menor que un 4,6% en peso. Esto corresponde a un contenido de aproximadamente un 36% en peso de Li₃AlF₆ en el fundente modificado. El remanente de un 64% en peso está constituido por el fundente básico. Preferentemente, el contenido de Li⁺ es igual o menor que un 1,3% en peso. Esto corresponde a un contenido de aproximadamente un 10 % en peso de Li₃AlF₆ en el fundente. Más preferentemente, el contenido de Li⁺ es menor que un 1,3% en peso. Más preferentemente, el contenido de Li⁺ en el fundente modificado es igual o menor que un 1,16 % en peso. Esto corresponde a un contenido de aproximadamente un 9 % en peso de Li₃AlF₆. Un intervalo de entre un 1% y un 6% en peso de Li₃AlF₆ es muy adecuado para muchos fundentes. En el siguiente cuadro, se presentan los fundentes modificados para una fácil correlación del contenido de Li₃AlF₆ y Li⁺ en el fundente modificado. En el cuadro 1, se seleccionó Nocolok® constituido básicamente de KAIF₄ y K₂AlF₅ como fundente básico; el cálculo - que indica el contenido de los constituyentes en % en peso - sería el mismo para cualquier otro fundente básico, por ejemplo, para fluorozincato de potasio, fluoroestanoato de potasio o mezclas de fluoroaluminatos de potasio y cesio.

Tabla 1: Contenido de Li⁺ en varias mezclas que contienen Nocolok® y Li₃AlF₆

	Contenido [% en peso]					
Nocolok®	64	75	82	85	90	91
Li ₃ AlF ₆	36	25	18	15	10	9
Li ⁺	4,6	3,2	2,32	1,93	1,29	1,19

	Contenido [% en peso]					
Nocolok®	92	93	94	95	96	96,3
Li ₃ AlF ₆	8	7	6	5	4	3,7
Li ⁺	1,03	0,9	0,77	0,6	0,51	0,48

	Contenido [% en peso]		
Nocolok®	97	98	99
Li ₃ AlF ₆	3	2	1
Li ⁺	0,39	0,26	0,13

- 35 Aunque la siguiente teoría no pretende ser vinculante, se asume que Li₃AlF₆ es idealmente adecuado dado que parece reaccionar con hexafluoroaluminato formado de conformidad con las siguientes ecuaciones:



- 5 Por lo tanto, parece que es óptimo si el contenido de Li_3AlF_6 es aproximadamente equimolar o apenas más alto, por ejemplo, hasta un 20% más alto, que la cantidad de hexafluoroaluminato que se debe esperar después de la soldadura. Pero como se describió anteriormente, los buenos resultados también se obtienen con un contenido diferente de Li_3AlF_6 .

- 10 En la técnica es sabido que los fluoruros de metal alcalino suelen aparecer en diferentes formas estequiométricas. Por ejemplo, "fluoroaluminato de potasio" existe en la forma de KAlF_4 , K_2AlF_5 y K_3AlF_6 . De manera similar, existe "fluoroaluminato de cesio" en la forma de CsAlF_4 , Cs_2AlF_5 y Cs_3AlF_6 . Existe "fluorozincato de potasio" como KZnF_3 , K_2ZnF_4 y K_3ZnF_5 . Incluso existen compuestos mezclados, por ejemplo, CsAlF_4 , Cs_2AlF_5 que corresponde a la fórmula $\text{Cs}_3\text{Al}_2\text{F}_9$. También se sabe que muchos de estos compuestos forman hidratos, por ejemplo, $\text{K}_2\text{AlF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Todos estos compuestos y cualquier mezcla de estos son aplicables como fundente básico. Ante K_3AlF_6 se debe decir que el contenido de este compuesto en el fundente básico es preferentemente igual o menor que un 5% en peso, más preferentemente, igual o menor que un 2% en peso, e incluso más preferentemente, menor que un 1% en peso que incluye, básicamente un 0%.

- 20 Preferentemente, el fundente básico se basa en fluoroaluminato de potasio. Más preferentemente, el fundente basado en fluoroaluminato de potasio contiene o consiste de KAlF_4 y K_2AlF_5 y/o $\text{K}_2\text{AlF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$. El contenido de K_3AlF_6 es preferentemente menor que un 5% en peso, incluso menos como se describió anteriormente.

- 25 La adición de sales de Li, especialmente de Li_3AlF_6 , al fundente de soldadura es muy efectiva para proporcionar partes de aluminio con propiedades anticorrosivas mejoradas. En una realización preferida, se aplica un fundente de fluoroaluminato de potasio básico compuesto esencialmente de KAlF_4 y K_2AlF_5 y el contenido de K_2AlF_5 , $\text{K}_2\text{AlF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ o cualquier mezcla de estos en fundente básico es igual o mayor que un 10% en peso. Preferentemente, en una realización, el contenido de K_2AlF_5 , $\text{K}_2\text{AlF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ o cualquier mezcla de este es igual o menor que un 20% en peso. Más preferentemente, es igual o mayor que un 25% en peso. Preferentemente, es igual o menor que un 40% en peso. También en esta realización, el contenido de K_3AlF_6 en el fundente básico es preferentemente igual o menor que un 5% en peso, más preferentemente, igual o menor que un 2% en peso, e incluso más preferentemente, menor que un 1% en peso que incluye, básicamente un 0%.

- 30 El fundente modificado en esta realización contiene, preferentemente, entre un 1% y un 36% en peso de Li_3AlF_6 , y más preferentemente, entre un 5% y un 35% en peso de Li_3AlF_6 , y más preferentemente entre un 5 y menos que un 10% en peso, el resto hasta alcanzar el 100% está constituido por el fundente básico. Se descubrió que para fundentes básicos con un contenido relativamente alto de K_2AlF_5 , $\text{K}_2\text{AlF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ o sus mezclas, por ejemplo, fundentes básicos que contienen entre un 30% y un 40% en peso de K_2AlF_5 , $\text{K}_2\text{AlF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ o sus mezclas, un contenido más alto de Li_3AlF_6 - por ejemplo, en el intervalo entre 5 y menos que un 10% en peso - genera resultados beneficiosos.

La ventaja de los fundentes básicos y, por ende, de los fundentes modificados, con una cantidad comparativamente más alta del pentafluoroaluminato es un punto de fusión menor. La ventaja de Li_3AlF_6 agregado son las propiedades anticorrosivas mejoradas de las partes soldadas, aunque el contenido del pentafluoroaluminato es bastante alto. Algunas mezclas típicas se brindan en el cuadro 2:

- 40 Cuadro 2: Composiciones que contienen KAlF_4 , K_2AlF_5 y Li_3AlF_6

	Contenido [% en peso]					
KAlF_4	51	45	60	53	66	57
K_2AlF_5	13	19	15	22	16	25
Li_3AlF_6	36	36	25	25	18	18
Li^+	4,6	4,6	3,2	3,2	2,32	2,32

	Contenido [% en peso]					
KAlF_4	51	53	54	54,5	63,5	55
K_2AlF_5	34	35	36	36	27	36
Li_3AlF_6	15	12	10	9,5	9,5	9

Li ⁺	1,93	1,56	1,29	1,24	1,24	1,17
-----------------	------	------	------	------	------	------

	Contenido [% en peso]					
KAIF ₄	68	60	72	63	73	64
K ₂ AlF ₅	17	25	18	27	18	27
Li ₃ AlF ₆	15	15	10	10	9	9
Li ⁺	1,93	1,93	1,29	1,29	1,17	1,17

	Contenido [% en peso]					
KAIF ₄	74	64	74	65	75	66
K ₂ AlF ₅	18	28	19	28	19	28
Li ₃ AlF ₆	8	8	7	7	6	6
Li ⁺	1,03	1,03	0,9	0,9	0,77	0,77

	Contenido [% en peso]					
KAIF ₄	76	67	77	77	77	78
K ₂ AlF ₅	19	28	19	19,3	20	20
Li ₃ AlF ₆	5	5	4	3,7	3	2
Li ⁺	0,6	0,6	0,51	0,48	0,39	0,26

- 5 En la mezcla que comprende aproximadamente un 40% en peso de K₂AlF₅ en el fundente básico, un contenido de Li₃AlF₆ de un 10% en peso o menos parece ser óptimo.

La fabricación de fundentes de fluoroaluminato de potasio con distintos contenidos de KAIF₄ y K₂AlF₅ se describe en la patente de Estados Unidos 4,579,605. Se ponen en reacción hidróxido de aluminio, ácido hidrofúrico y un compuesto de potasio, por ejemplo, KOH disuelto en agua. La patente divulga que con la aplicación de materiales de inicio en relaciones molares específicas y concentraciones y con el mantenimiento de temperaturas de reacción específicas, se puede predeterminar el contenido de KAIF₄ y K₂AlF₅ en la mezcla de fundente resultante.

Los cationes de Li se pueden introducir en el fundente modificado de muchas maneras. En general, los fundentes básicos se preparan en métodos que incluyen al menos una etapa de precipitación. Por ejemplo, los fluoroaluminatos de potasio se pueden preparar reaccionando hidróxido de aluminio con HF para formar ácido de fluoroaluminio. Este ácido reacciona, posteriormente, con hidróxido de potasio para que el fluoroaluminato de potasio se precipite. Los cationes de Li se pueden incorporar mediante la aplicación de cualquier sal de Li adecuada, por ejemplo, LiF, Li₃AlF₆ o K₂LiAlF₆, o sus precursores, por ejemplo, LiOH o Li₂CO₃ (o incluso metal de Li) además del hidróxido de potasio en la etapa de precipitación o mediante la adición de una sal adecuada, por ejemplo, LiF o Li₃AlF₆ o K₂LiAlF₆ antes, durante o después de la primera etapa o la etapa de precipitación. Se puede obtener K₂LiAlF₆ mediante fusión de las mezclas de KF, LiF y AlF₃. Aunque se prefiere agregar LiF o una sal de Li inorgánica básica, por ejemplo, LiOH o Li₂CO₃, muchas otras sales de Li orgánicas e inorgánicas se consideran adecuadas, por ejemplo, oxalato de Li. Si el experto tiene dudas, se pueden realizar pruebas simples para descubrir si el fundente modificado cumple con las expectativas.

Como alternativa a un proceso húmedo explicado anteriormente, el fundente modificado se puede preparar mezclando mecánicamente el fundente básico y el compuesto de Li en las relaciones deseadas. También en general, los compuestos de Li orgánicos e inorgánicos parecen adecuados. Preferentemente, los compuestos de Li que contienen flúor, si se desea en la forma de mezclas de dos o más de dichos compuestos, se utilizan como fuente de cationes de Li. Es posible aplicar compuestos que contienen cationes de Li únicamente. Por ejemplo, se pueden aplicar compuestos o mezclas de compuestos que contienen cationes de Li y otros cationes de metal alcalino, preferentemente cationes K y/o Cs. Por lo tanto, se puede utilizar K₂LiAlF₆ como fuente para cationes de Li. En

general, se utiliza fluoroaluminato de litio como fuente de cationes de Li. El término “fluoroaluminato de litio” incluye LiAlF_4 , Li_2AlF_5 y Li_3AlF_6 . Los detalles respecto de estos compuestos se brindan a continuación. Se prefiere utilizar LiF o Li_3AlF_6 como fuente de cationes de Li, especialmente, Li_3AlF_6 .

5 El fundente modificado se aplica, preferentemente, de la misma manera que el fundente básico. Se puede aplicar como tal, por ejemplo, como un fundente electroestáticamente seco o mediante pulverización de plasma. También se puede aplicar en un método de fundente húmedo. A continuación, se brindan detalles cuando el aspecto de la presente invención respecto de un método de soldadura se explica con detalle.

10 Como se mencionó anteriormente, el fundente modificado con Li^+ mejora las propiedades anticorrosivas de partes soldadas con él. Se reconoce en la técnica que los fundentes de fluoroaluminatos son básicamente no corrosivos respecto del aluminio o de las aleaciones de aluminio. Sin embargo, en algunas circunstancias, parece que se produce corrosión con el contacto extendido con agua, especialmente agua estancada, o líquidos acuosos como líquido de enfriamiento (agua de enfriamiento). Esto puede ser reconocido a través de un precipitado blanco (que supuestamente es hidróxido de aluminio), el cual se puede encontrar en el agua o en un líquido acuoso.

15 Por lo tanto, preferentemente, se aplica fundente modificado con Li^+ para mejorar la resistencia de las partes de aluminio que, después de la soldadura, se someten a una etapa adicional de contacto con agua, o composiciones acuosas, especialmente agua estancada, durante un período extendido de tiempo. Esto deriva en una filtración de flúor. El término “períodos extendidos de tiempo” denota un período de contacto que dura al menos un día, preferentemente, al menos 2 días. El término “período extendido de tiempo” no tiene un límite superior específico. Puede durar una semana o más. En el caso de agua que contiene un líquido de enfriamiento, por ejemplo, el contacto
20 entre el líquido y el aluminio puede durar años, por ejemplo, igual o más que 1 año, igual o menos que 2 años e incluso igual o menos que 5 años.

En la presente invención, se utiliza el término “causada por iones de fluoruro”. La razón es que la mayor influencia corrosiva se ubica en el ion de fluoruro. Se considera posible que otras especies que se originan de la disolución del residuo de fundente pueden tener propiedades corrosivas. Por lo tanto, el término “causada por iones de fluoruro” no
25 excluye la posibilidad de que la corrosión sea causada por otras especies presentes en el agua o en una solución acuosa o por otros mecanismos químicos.

El término “agua” incluye agua de fuentes naturales, por ejemplo, agua de lluvia, agua formada como rocío, y agua formada después del derretimiento de la nieve. Incluye fuentes de aguas artificiales, por ejemplo, agua del grifo. El término “agua” también pretende incluir composiciones acuosas. El término “composiciones acuosas” en su sentido
30 más amplio incluye cualquier composición que contiene agua y al menos un componente adicional, por ejemplo, una sal orgánica o inorgánica, y en general, componentes líquidos, por ejemplo, un líquido orgánico, por ejemplo, un alcohol monobásico o dibásico y entra en contacto con partes de aluminio soldadas. Incluye, por ejemplo, un líquido de enfriamiento que, además de agua, contiene adicionalmente compuestos anti congelantes, especialmente glicol, y aditivos, por ejemplo, anticorrosivos o colorantes, como aquellos utilizados en refrigeradores de agua para un equipo de refrigeración estático o termocambiadores estáticos o en agua de enfriamiento para vehículos.

En una realización preferida de este aspecto de la invención, las partes de aluminio que se vuelven más resistentes a la corrosión con la aplicación de un fundente modificado con Li^+ son tratadas posteriormente con un tratamiento térmico con oxígeno, u oxígeno contenido en aire o en gases inertes, por ejemplo, en mezclas que contienen oxígeno y argón y/o nitrógeno, después de la soldadura. Se observó que el fluoruro filtrado de los residuos del fundente
40 después de períodos extendidos de tiempo de contacto de las partes de aluminio con agua tiene menos impacto corrosivo en las partes soldadas en comparación con las partes soldadas sin tratamiento térmico en aire o en dichos gases que contienen oxígeno.

En esta realización, las partes soldadas se someten a un tratamiento térmico en una atmósfera que contiene oxígeno. Preferentemente, la temperatura durante el tratamiento térmico es igual o mayor que 400°C . Preferentemente, es
45 igual o menor que 530°C . Si se desea, la temperatura puede ser mayor. Una atmósfera preferida que contiene oxígeno es aire.

La duración del tratamiento térmico es preferentemente igual o mayor que 10 segundos, especialmente, preferentemente igual o mayor que 30 segundos. Es preferentemente igual o menor que 1 hora, especialmente igual o menor que 15 minutos.

50 Se conoce un tratamiento térmico oxidante para mejorar la resistencia a la corrosión de EP-A-0 034706. Sin embargo, no es claro de la descripción de dicha solicitud EP en relación con qué tipo de corrosión o corrosión causada por qué agente corrosivo se deberían proteger las partes de aluminio tratadas. Una referencia a los ejemplos indica que se pretende la protección contra la corrosión causada por agua salada. Dicha aplicación EP no trata los problemas causados por iones de fluoruro filtrados del fundente después del contacto con agua durante un período extendido de
55 tiempo, por ejemplo, durante un día o más.

En una realización preferida, los términos “agua” y “composición acuosa” en el marco de la presente invención no incluyen agua salada, especialmente agua salada de conformidad con la prueba AST-GM43 SWAT.

De conformidad con otro aspecto, la invención proporciona un fundente modificado para la soldadura de aluminio. El fundente de conformidad con la presente invención comprende un fundente básico adecuado para la soldadura de aluminio y cationes de Li con la condición de que, si el fundente básico es un fundente de fluoroaluminato de potasio, el contenido de K_3AlF_6 es igual o menor que un 5% en peso, preferentemente igual o menor que un 2% en peso, especialmente preferentemente igual o menor que un 1% en peso, incluso un 0% en peso. Este contenido se calcula para el fundente modificado sobre una base de peso seco. Los compuestos que contienen agua unida químicamente (agua cristalina) se consideran secos. Los aditivos que podrían estar presentes no se incluyen en este cálculo.

En una realización preferida, el contenido de K_3AlF_6 es igual o menor que un 5% en peso, preferentemente igual o menor que un 2% en peso, especialmente, preferentemente igual o menor que un 1% en peso, incluso un 0% en peso en cualquier fundente modificado.

Preferentemente, el fundente básico se selecciona del grupo que consiste de $KAlF_4$, K_2AlF_5 , $CsAlF_4$, Cs_2AlF_5 , Cs_3AlF_6 , $KZnF_3$, K_2SiF_6 , sus hidratos y cualquier mezcla de dos, tres o más de estos. Especialmente preferentemente, el fundente básico se selecciona del grupo que consiste de $KAlF_4$, K_2AlF_5 , $CsAlF_4$, Cs_2AlF_5 , Cs_3AlF_6 , $KZnF_3$, sus hidratos y cualquier mezcla de dos, tres o más de estos.

El término "aluminio" incluye, en toda la descripción, aleaciones de aluminio, especialmente aleaciones de aluminio y magnesio.

En principio, el fundente modificado, de conformidad con la presente invención, puede comprender un fundente básico adecuado para la soldadura de aluminio. Dichos fundentes de soldadura básicos y sus realizaciones preferidas ya han sido descritos anteriormente. Por ejemplo, se puede utilizar un fundente básico de fluorozincato de metal alcalino. Dichos fundentes básicos se divulgan en, por ejemplo, las patentes de Estados Unidos 432221 y 6743409. Los fundentes básicos basados en fluoroaluminato de potasio también son muy adecuados. Dichos fundentes básicos se describen, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos 3951328, la patente de Estados Unidos 4579605, y la patente de Estados Unidos 6221129. Los fundentes básicos que contienen fluoroaluminato de potasio y cationes de cesio, por ejemplo, en la forma de fluoroaluminato de cesio, como se describen en la patente de Estados Unidos 4670067 y la patente de Estados Unidos 4689062, también son muy adecuados. Los fundentes básicos que contienen cesio son especialmente adecuados para soldar aleaciones de aluminio y magnesio. También se pueden utilizar los precursores de fundente básicos, especialmente hexafluorosilicato de potasio.

Los fundentes contienen, opcionalmente, precursores metálicos de soldadura, especialmente Si. El tamaño de partícula de Si es preferentemente igual o menor que 30 μm .

Ya se mencionó anteriormente que el contenido de cationes de Li se puede introducir en el fundente modificado en dos formas principales: el método húmedo y el método seco. En el método húmedo, los cationes de Li y otros cationes de metales alcalinos, especialmente cationes de K y/o cationes de Cs, se coprecipitaron. Dichos fundentes modificados suelen tener una distribución bastante homogénea de cationes de Li en el fundente modificado. De conformidad con el método seco, las partículas secas del fundente básico y las partículas secas del o los compuestos que contienen el catión de Li se mezclan mecánicamente. Este método tiene la ventaja de que se puede llevar a cabo muy fácilmente. Los resultados de soldadura y las propiedades resistentes a la corrosión de las partes soldadas son muy buenos con fundente modificado obtenido de ambas maneras.

Ya se mencionó anteriormente que varios compuestos de Li son adecuados como fuente de cationes de Li para producir el fundente modificado. Si se pretende llevar a cabo el método húmedo para producir el fundente modificado, se prefiere aplicar compuestos de Li que reaccionan en condiciones de proceso húmedo para formar, al menos como intermedios, fluoruro de litio, fluoroaluminato de Li o fluoroaluminatos que contienen cationes de Li y cationes de K y/o Cs. Los compuestos preferidos son, por ejemplo, $LiOH$, Li_2CO_3 , u oxalato de Li, que reaccionan con HF para formar LiF como intermedio. Se prefiere aplicar LiF directamente en la reacción de precipitación.

Si el fundente modificado se produce de conformidad con el proceso seco, se prefiere especialmente aplicar un fluoroaluminato que contiene cationes de Li, opcionalmente junto con otros cationes de metal alcalino. Por ejemplo, se pueden agregar $LiAlF_4$, Li_2AlF_5 , Li_3AlF_6 o K_2LiAlF_6 en el fundente básico. Si se desea, se pueden mezclar o moler los diferentes polvos o ambos para obtener un fundente modificado más homogéneo o un fundente modificado con un tamaño de partícula más chico. Un fundente obtenible mezclando un fundente de fluoroaluminato de potasio o un fundente de fluoroaluminato de potasio que contiene cationes de cesio como fundente básico y Li_3AlF_6 como aditivo.

El fundente básico preferido contiene o consiste básicamente de fluoroaluminato de potasio, con la condición anteriormente definida.

En general, el contenido de Li^+ , cuando el peso seco total del fundente modificado se fija en un 100% en peso, es igual o mayor que un 0,05 % en peso. Preferentemente, es igual o mayor que un 0,1 % en peso. Esto corresponde a un contenido de aproximadamente un 1% en peso de Li_3AlF_6 en el fundente modificado, por ejemplo, un fundente de fluoroaluminato de potasio, por ejemplo, en Nocolok®, un fundente que consiste básicamente de $KAlF_4$ y K_2AlF_5 . Preferentemente, el contenido de Li^+ en el fundente modificado es igual o mayor que un 0,13% en peso.

- El contenido puede ser muy alto. El contenido de Li^+ puede ser muy alto. Por ejemplo, el contenido de Li^+ puede ser igual o menor que un 10 % en peso. Por lo tanto, el contenido del compuesto de Li puede ser correspondientemente alto. Por ejemplo, el contenido de Li_3AlF_6 en el fundente modificado puede ser igual o menor que un 80% en peso. Preferentemente, es igual o menor que aproximadamente un 36% en peso de Li_3AlF_6 en el fundente modificado. Esto
- 5 corresponde a un contenido igual o menor que un 4,6 % en peso de Li^+ . El remanente de un 64% en peso está constituido por el fundente básico. Preferentemente, el contenido de Li^+ en el fundente modificado es igual o menor que un 1,16 % en peso. Esto corresponde a un contenido de aproximadamente un 10 % en peso de Li_3AlF_6 en el fundente. Si se utilizan otros compuestos distintos de Li_3AlF_6 el experto puede determinar fácilmente las cantidades necesarias para alcanzar el contenido del catión de Li en los intervalos anteriormente mencionados.
- 10 El término “fluoroaluminato de potasio” en el contexto de este aspecto y de otros aspectos de la presente invención, incluye tetrafluoroaluminato monopotásico (KAlF_4) y sus hidratos, pentafluoroaluminato dipotásico (K_2AlF_5) y sus hidratos, hexafluoroaluminato tripotásico (K_3AlF_6) y mezclas de al menos dos de estos compuestos. En general, el término “fluoroaluminato de potasio” denota mezclas de dos o más de dichos compuestos.
- 15 El contenido de K_3AlF_6 en el fluoroaluminato de potasio es generalmente bajo. Preferentemente, es igual o menor que un 5 % en peso en relación con la cantidad total de fluoroaluminato de potasio fijada en un 100% en peso, más preferentemente, es igual o menor que un 1% en peso. Se desea que el contenido de K_3AlF_6 sea lo más bajo posible, preferentemente un 0% en peso en relación con la cantidad total de fluoroaluminato de potasio fijada en un 100% en peso. En general, el fluoroaluminato de potasio consiste, básicamente, de una mezcla de KAlF_4 y K_2AlF_5 o sus hidratos; “básicamente” denota, preferentemente, que como máximo un 2% en peso está constituido por K_3AlF_6 .
- 20 Por lo tanto, la suma de KAlF_4 , sus hidratos de estar presentes, y de K_2AlF_5 y sus hidratos de estar presentes en el fluoroaluminato de potasio puede ser tan alta como un 100% en peso. En general, la suma de KAlF_4 y K_2AlF_5 (y sus hidratos de estar presentes) es igual o menor que un 100% en peso; en general, es igual o mayor que un 95% en peso, incluso igual o mayor que un 98% en peso.
- 25 En una realización, solo hay KAlF_4 o sus hidratos. En otra realización, solo hay K_2AlF_5 o sus hidratos. En general, están presentes KAlF_4 (si se desea, parcialmente o completamente en la forma de hidratos) y K_2AlF_5 (si se desea, parcialmente o completamente en la forma de hidratos). La relación entre KAlF_4 (que incluye un hidrato de estar presente) y K_2AlF_5 (que incluye un hidrato de estar presente) es muy flexible. Puede ser de 1:99 a 99:1. En general, está en el intervalo de 1:10 a 10:1. Ya se mencionó anteriormente que un fundente básico que comprende entre un 10 y un 40 % en peso de K_2AlF_5 , $\text{K}_2\text{AlF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, cualquier mezcla de estos, el remanente hasta alcanzar un 100% en peso
- 30 que es básicamente KAlF_4 , es muy adecuado. El contenido de K_3AlF_6 , como se mencionó anteriormente, es muy bajo, incluso un 0% en peso. Las mezclas adecuadas se brindan en el cuadro 2 anterior. Los fundentes modificados compuestos de fundente básico y Li_3AlF_6 que contienen Li_3AlF_6 en el intervalo superior, especialmente en un intervalo entre un 5% y un 36% en peso, son altamente preferidos.
- 35 El término “fluoroaluminato de litio” denota un tetrafluoroaluminato de monolitio (LiAlF_4), pentafluoroaluminato de dilitio (Li_2AlF_5) y hexafluoroaluminato de trilitio (Li_3AlF_6) y cualquier hidrato. Estos compuestos se pueden preparar en analogía con los compuestos de potasio respectivos a partir de compuestos de litio y el ácido de fluoroaluminio respectivo (HAlF_4 , H_2AlF_5 o H_3AlF_6). Aunque los compuestos de Li básicos inorgánicos, por ejemplo, LiOH o Li_2CO_3 , son muy adecuados, se podrían utilizar otros compuestos de Li, por ejemplo, LiF , opcionalmente junto con los compuestos de Li básicos anteriormente mencionados. Los ácidos de fluoroaluminio se pueden producir a partir de
- 40 hidróxido de aluminio y HF en las cantidades estequiométricas respectivas. También se puede preparar LiAlF_4 mediante hidrólisis de LiAlH_4 y reacción posterior con HF. Li_3AlF_6 está disponible de Solvay Fluor GmbH, Hannover, Alemania. El término “fluoroaluminato de litio” denota, preferentemente, Li_3AlF_6 .
- Ya se mencionó anteriormente que, preferentemente, el contenido de Li^+ en el fundente modificado es igual o mayor que un 0,13% en peso.
- 45 También se mencionó que el contenido de Li^+ puede ser muy alto. En general, el contenido de Li^+ en el fundente modificado es igual o menor que un 4,6% en peso. Los intervalos preferidos se dieron anteriormente. La invención ahora se explicará en detalle en virtud de la realización preferida en la que se aplica Li_3AlF_6 como aditivo, preferentemente, en el método seco para producir el fundente, es decir, mediante la mezcla mecánica del fundente básico y el aditivo.
- 50 Los fundentes modificados mencionados anteriormente se pueden utilizar como polvo seco, como, por ejemplo, mediante la aplicación electrostática. Es posible aplicarlo junto con aditivos como se explicará a continuación.
- Existen dos categorías principales de aditivos: aditivos de soldadura que mejoran o modifican la unión entre las partes soldadas, por ejemplo, mejoran la soldadura de las aleaciones de Al-Mg o mejoran, en general, las propiedades de superficie de la unión, y los aditivos de fundente que modifican o mejoran la forma en que se pueden fundir las partes
- 55 que se unirán. En los presentes cálculos, cualquier aditivo, por ejemplo, un aglutinante, un disolvente, un espesante, un agente tixotrópico, un soldador de metales o precursor del soldador de metales u otros aditivos posiblemente presentes, en las composiciones de fundente como se describe, no han sido tomados en cuenta en el cálculo o no han sido considerados. Ahora se explicarán los aditivos útiles con más detalle.

En los siguientes párrafos, se explican los aditivos de soldadura que mejoran o modifican la soldadura; fluoroaluminato de potasio es el ejemplo preferido de un fundente básico.

En una realización, el fundente modificado contiene, además, al menos un agente compatibilizante con magnesio seleccionado del grupo que consiste de fluoroaluminatos de cesio, fluorozincatos de cesio y fluorozincatos de potasio. Dicho fundente también es adecuado para soldar aleaciones de aluminio con un contenido igual o mayor que un 0,5% en peso de magnesio. El contenido del agente compatibilizante con magnesio es preferentemente igual o mayor que un 0,5% en peso del fundente, es decir, de la suma de fluoroaluminato de potasio, fluoroaluminato de litio y un agente compatibilizante de magnesio. Preferentemente, es igual o menor que un 20% en peso del fundente.

El fundente se puede modificar además con sales metálicas de metales del grupo principal o subgrupos del sistema periódico de los elementos, por ejemplo, haluros, nitratos, carbonatos, u óxidos de circonio, niobio, lantano, itrio, cerio, titanio, estroncio, indio, estaño, antimonio, o bismuto como se describe en la publicación de solicitud de patente de Estados Unidos 2007-0277908. Estos aditivos pueden estar contenidos, preferentemente, en una cantidad igual o menor que un 3% en peso del peso seco total del fundente.

El fundente también puede comprender un metal soldador (relleno), por ejemplo, aleaciones de Al y Si, o precursores del metal soldador, por ejemplo, silicio, cobre o germanio como se describe en la patente de Estados Unidos 51000486. Los precursores del metal soldador, de estar presentes en el fundente, existen preferentemente en una cantidad de entre un 2% y un 30% en peso del fundente total.

Otro fundente altamente adecuado para la soldadura de aluminio contiene fluorozincato de potasio, el compuesto que contiene el catión de Li y opcionalmente Si. Asimismo, de estar incluido, Si está presente, preferentemente, en una cantidad entre un 2 y un 30% en peso del fundente total.

Si se desea, los fundentes con tamaños de partícula específicos se pueden seleccionar para métodos específicos de la solicitud. Por ejemplo, las partículas que incluyen cualquier aditivo de soldadura, pueden tener una distribución de tamaño de partícula como se divulga en US-A 6,733,598 y son especialmente adecuados para la aplicación de conformidad con el método seco, por ejemplo, mediante energía electrostática.

Las partículas del fundente pueden ser de naturaleza más gruesa que las partículas más finas divulgadas en dicha patente US 6,733,598. Dichos fundentes más gruesos son muy adecuados para la aplicación en la forma de una composición de fundente que incluye el fundente disperso como disolvente; por ejemplo, se pueden aplicar mediante pintura, impresión o pulverización en las partes.

El fundente que incluye, opcionalmente, sales metálicas de modificación o agentes compatibilizantes con magnesio, por ejemplo, aquellas descritas con anterioridad, se puede aplicar como tal, sin aditivos, como polvo seco, por ejemplo, electrostáticamente, o mediante aplicación de un plasma de baja temperatura, como se describe en WO 2006/100054. En el proceso de plasma, el polvo de fundente finamente dividido se funde parcialmente a través de un haz de plasma de temperatura baja y se pulveriza sobre la superficie de las partes de aluminio que se unirán.

El fundente formado del fundente modificado y los aditivos de soldadura mencionados anteriormente se pueden aplicar de conformidad con el método de fundición seca, como el fundente modificado solo.

El fundente modificado, o el fundente formado a partir del fundente modificado y uno o más de los aditivos de soldadura anteriormente mencionados también se pueden aplicar de conformidad con el método húmedo en la forma de una composición de fundente. Aquí, la composición de fundente comprende el fundente modificado o fundente que contiene uno o más de dichos aditivos de soldadura como se describió anteriormente y aditivos de fundición que actúan para mejorar el método de aplicar la mezcla de fundente en la superficie de las partes que se unirán y/o mejorar las propiedades de las partes revestidas respecto del fundente respectivo, por ejemplo, la adhesión del fundente a las partes, antes de la soldadura.

Una composición de fundente para la aplicación húmeda que contiene el fundente descrito anteriormente es otra realización de la presente invención. Esta composición de fundente (y por lo tanto, también el método de soldadura de conformidad con la presente invención donde se puede aplicar la composición de fundente) se explicará en detalle a continuación.

La composición de fundente de la presente invención, adecuada para el método de fundición húmeda, contiene el fundente modificado, que incluye, opcionalmente, uno o más aditivos de soldadura, y al menos uno de los aditivos de fundición seleccionados del grupo que consiste de disolventes, aglutinantes, espesantes, estabilizantes de la suspensión, agentes antiespumantes, tensioactivos y agentes tixotrópicos.

En una realización preferida, la composición de fundente contiene el fundente suspendido en el disolvente, especialmente en agua, líquidos orgánicos libres de agua o líquidos orgánicos acuosos. Los líquidos preferidos son aquellos que tienen un punto de ebullición a presión ambiente (1 bar abs) igual o menor que 350°C. El término "suspendido en agua" no excluye que una parte de la composición de fundente se disuelva en el líquido; este puede ser el caso especialmente cuando hay agua o líquidos orgánicos acuosos. Los líquidos que se prefieren son agua desionizada, alcoholes alifáticos mono-, di- o tribásicos, especialmente aquellos con 1 a 4 átomos de carbono, por

ejemplo, metanol, etanol, isopropanol o etilenglicol, éteres de glicoalquilo, donde el alquilo denota, preferentemente, alquilo C1-C4 alifático lineal o ramificado. Los ejemplos no limitantes son éteres monoalquílicos de glicol, por ejemplo, 2-metoxietanol o dietilenglicol, o dialquileteres de glicol, por ejemplo, dimetilglicol (dimetoxietano). Las mezclas que comprenden dos o más de los líquidos también son muy adecuadas. El isopropanol o mezclas que contienen isopropanol son especialmente adecuados.

La composición que comprende el fundente suspendido en un líquido puede contener, también, otros aditivos de fundición, por ejemplo, espesantes, tensioactivos o agentes tixotrópicos.

En una realización especialmente preferida, el fundente está presente en la forma de una composición de fundente donde el fundente está suspendido en un líquido que también contiene un aglutinante. Los aglutinantes mejoran, por ejemplo, la adhesión de la mezcla de fundente después de su aplicación en las partes que se soldarán. Por lo tanto, el método de fundente húmedo que utiliza una composición de fundente que comprende fundente, aglutinante y agua, líquido orgánico o acuoso es una realización preferida del proceso de soldadura de la presente invención.

Los aglutinantes adecuados se pueden seleccionar, por ejemplo, del grupo que consiste de polímeros orgánicos. Dichos polímeros se secan físicamente (es decir, forman un revestimiento sólido después de la remoción del líquido) o se secan químicamente (pueden formar un revestimiento sólido, por ejemplo, bajo la influencia de químicos, por ejemplo, oxígeno o luz que ocasiona una reticulación de las moléculas) o ambos. Los polímeros adecuados incluyen poliolefinas, por ejemplo, caucho butílico, poliuretanos, ftalatos de resina, poliácridatos, polimetacrilatos, resinas de vinilo, resinas epoxi, nitrocelulosa, acetatos de polivinilo o alcoholes de polivinilo. Las composiciones de fundente que contienen agua como líquido y polímeros solubles en agua, por ejemplo, poliuretano, o alcohol polivinílico como aglutinante son especialmente adecuados dado que tienen la ventaja que, durante el proceso de soldadura, se evapora el agua en lugar de líquidos orgánicos posiblemente inflamables.

Las composiciones pueden incluir otros aditivos que mejoran las propiedades de la composición, por ejemplo, estabilizantes de suspensión, tensioactivos, especialmente tensioactivos no iónicos, por ejemplo, Antarox BL 225, una mezcla de alcoholes etoxilados y propoxilados C8-C10 lineales, espesantes, por ejemplo, metil butil éter, agentes tixotrópicos, por ejemplo, gelatina o pectinas, o una cera como se describe en EP-A 1808264.

El contenido del fundente (que incluye fundente básico, aditivo que contiene Li, y de estar presentes, otros aditivos, por ejemplo, metal de relleno, precursor de relleno, aditivos, por ejemplo, sales metálicas, que mejoran la soldadura o las propiedades de las superficies) en la composición total (que incluye uno o más líquidos, agentes tixotrópicos, tensioactivos y aglutinantes, de estar presentes) es generalmente igual o mayor que un 0,75% en peso. Preferentemente, es igual o mayor que un 1 % en peso. Más preferentemente, el contenido de fundente en la composición es igual o mayor que un 5% en peso, muy preferentemente, igual o mayor que un 10% en peso de la composición de fundente total.

En general, el contenido de fundente en la composición es igual o menor que un 70% en peso. Preferentemente, es igual o menor que un 50 % en peso.

De estar presente, el aglutinante consta, generalmente, de una cantidad igual o mayor que un 0,1 % en peso, preferentemente, igual o mayor que un 1 % en peso de la composición de fundente total. De estar presente, el aglutinante consta, generalmente, de una cantidad igual o menor que un 30% en peso, preferentemente igual o menor que un 25% en peso de la composición total.

El agente tixotrópico, de estar presente, consta, generalmente de una cantidad igual o mayor que un 1% en peso de la composición de fundente total. En general, de estar presente, consta de una cantidad igual o menor que un 20 % en peso, preferentemente, igual o menor que un 10 % en peso.

De estar presente, el espesante consta, generalmente, de una cantidad igual o mayor que un 1% en peso, preferentemente, igual o mayor que un 5% en peso de la composición de fundente total. En general, de estar presente, el espesante consta de una cantidad igual o menor que un 15 % en peso, preferentemente igual o menor que un 10 % en peso de la composición total.

Las composiciones de fundente altamente adecuadas para aplicaciones húmedas constan de entre un 10% y un 70% en peso del fundente (que incluye metal de relleno, precursor de relleno, agentes modificantes y anticorrosivos, por ejemplo, sales metálicas, que mejoran las propiedades de soldadura de superficies), entre un 1 y un 25% en peso de aglutinante, entre un 0 y un 15% en peso de un espesante, entre un 0% y un 10% en peso de un agente tixotrópico, y entre un 0% y un 5% en peso de otros aditivos, por ejemplo, un tensioactivo o un estabilizante de la suspensión. Preferentemente, el resto hasta alcanzar un 100% en peso consta de agua, un disolvente orgánico o un disolvente orgánico acuoso.

En una realización específica, la composición de fundente está libre de agua o de líquido orgánico acuoso o libre de agua, pero contiene el fundente (y opcionalmente uno o más del metal de relleno o precursor de relleno, agentes modificantes o anticorrosivos que mejoran el proceso de soldadura o las propiedades del producto soldado u otros aditivos, por ejemplo, los descritos anteriormente) como se describe anteriormente, y un polímero orgánico soluble en agua como un aglutinante que está presente en la forma de un paquete soluble en agua para el fundente. Por ejemplo,

el alcohol polivinílico es muy adecuado como paquete soluble en agua para el fundente como se describe en la publicación de solicitud de patente de Estados Unidos 2006/0231162. Dichos paquetes se pueden manipular sin formación de polvo y después de la adición de agua, forman una suspensión en agua que incluye un fundente y el polímero soluble en agua como aglutinante.

- 5 Otro aspecto de la presente invención es la provisión de un proceso para soldar partes de aluminio que comprende una etapa donde se aplica un fundente o una composición de fundente que contiene fluoroaluminato de potasio y fluoroaluminato de litio a una parte de la superficie (que incluye aquellas partes de la superficie que se unirán durante la soldadura) o toda la superficie de las partes que se soldarán. Después de la fundición, estas partes se ensamblan y funden, o alternatively, las partes que se soldarán se ensamblan, posteriormente se funden y luego se sueldan.
- 10 Opcionalmente, las partes soldadas se pueden someter a un tratamiento térmico después del soldado. El fundente o la composición de fundente se describieron en detalle con anterioridad.

- El fundente se puede aplicar de conformidad con el método de fundición seca descrito anteriormente. Las composiciones de fundente húmedo se pueden aplicar, alternatively, a las partes de aluminio de conformidad con métodos conocidos en la técnica. Por ejemplo, se pueden pulverizar en la superficie formando partes de aluminio revestidas; alternatively, se pueden aplicar mediante inmersión de las partes de aluminio que se deben revestir en la composición de fundente; o la composición de fundente se puede pintar o imprimir en las partes de aluminio que se soldarán formando así partes revestidas. Se debe tener en cuenta que el término "aluminio" incluye aleaciones de aluminio, especialmente aleaciones que contienen magnesio. La composición de fundente libre de líquido que contiene fundente, aglutinante soluble en agua y opcionalmente otros aditivos en la forma de un paquete se puede
- 15 poner en agua antes del uso para formar una composición de fundente acuosa que contiene una mezcla de fundente suspendida y aglutinante disuelto.
- 20

- En general, las partes revestidas con la composición de fundente húmedo se secan (no es necesario este paso en partes revestidas de conformidad con el método seco salvo que se apliquen hidratos de fluoroaluminato y se desee remover el agua cristalina antes de comenzar con el proceso de soldadura). El secado se puede llevar a cabo independientemente de la soldadura; las partes revestidas con fundente seco se pueden almacenar posteriormente hasta que se sueldan. Alternatively, el secado se puede realizar directamente en el aparato de soldadura o en un aparato de secado independiente justo antes de la operación de soldadura.
- 25

- Para la soldadura, las partes revestidas que se unirán por soldadura se ensamblan (antes o después del secado si se revistieron de conformidad con un proceso húmedo) y se pueden calentar a aproximadamente 560°C y aproximadamente 610°C. Esto se puede llevar a cabo en una atmósfera de gas inerte, por ejemplo, en una atmósfera de nitrógeno o argón.
- 30

Se descubrió que partes de aluminio que son soldadas con el fundente de la invención que contiene fluoroaluminato de litio generalmente son muy resistentes a la corrosión.

- Otro aspecto de la presente invención hace referencia a partes de aluminio, o partes de aleación de aluminio, revestidas con un fundente que contiene Li^+ de la presente invención. Estas partes son preferentemente partes utilizada para producir termocambidores, por ejemplo, tubos y aletas.
- 35

- Otro aspecto de la presente invención hace referencia a partes ensambladas de aluminio o aleaciones de aluminio soldadas utilizando un fundente o una composición de fundente de conformidad con la presente invención. Estas partes son, preferentemente, partes utilizadas en la transferencia de calor de un medio a otro medio, preferentemente, las partes son termocambidores. Los siguientes ejemplos pretenden explicar la invención sin intentar limitarla.
- 40

Ejemplos

Procedimiento general:

Método seco: El fundente básico se mezcla con el compuesto que contiene Li^+ y cualquier otro aditivo deseado.

Ejemplo 1: Fluorozincato de potasio como fundente básico y su uso

- 45 1.1. Preparación del fundente

Se mezcla KZnF_3 (disponible como fundente Nocolok® Zn de Solvay Fluor GmbH, Hanover, Alemania) con Li_3AlF_6 para obtener un fundente que contiene el compuesto de Li entre un 1% y un 5% en peso de Li_3AlF_6 que corresponde a la cantidad total de litio de entre un 0,13% y un 0,65%.

1.2. Uso del fundente para la soldadura

- 50 El fundente se mezcla con agua como disolvente y poliuterano soluble en agua como aglutinante y se pulveriza en vainas de tubos de aluminio con un metal soldador. Los tubos se secan posteriormente y se obtienen los tubos revestidos con el fundente. Los tubos se ensamblan posteriormente con aletas de aluminio y se sueldan de manera conocida mediante su calentamiento hasta 600°C, preferentemente en gas inerte en un horno.

Ejemplo 2: Fluoroaluminato de potasio/ fundente de Si como fundente básico

El fluoroaluminato de potasio que contiene polvo de Si como precursor del metal soldador (disponible como Nocolok® Sil de Solvay Fluor GmbH, Hanover, Alemania) se mezcla con Li_3AlF_6 para obtener un fundente que contiene el compuesto de Li en entre un 1% y un 5% en peso de Li_3AlF_6 que corresponde a la cantidad total de litio entre un 0,13% y un 0,65%.

Ejemplo 3: Fundente que contiene cesio como fundente básico

El fundente de fluoroaluminato de potasio que contiene fluoroaluminato de cesio, disponible de Solvay Fluor GmbH, Hannover, Alemania como fundente de Cs Nocolok®, con una relación atómica de K:Cs = 98:2, se mezcla con Li_3AlF_6 para obtener un fundente que contiene el compuesto de Li en entre un 1% y un 5% en peso de Li_3AlF_6 que corresponde a la cantidad total de litio entre un 0,13% y un 0,65%.

Ejemplo 4: Proceso húmedo para preparar el fundente que contiene Li

Se prepara un fundente de manera similar al proceso descrito por la patente de Estados Unidos 4428920 (Willenberg) en el ejemplo 2.

Se prepara una solución acuosa que contiene un 9% en peso de KOH y un 1% en peso de LiOH mezclando las cantidades adecuadas de KOH, LiOH y agua desalinizada.

Se pone a reaccionar ácido de tetrafluoroaluminio, obtenible mediante la reacción entre trihidrato de alúmina y HF en una relación molar de F/Al de 4,0, con la lejía de KOH/LiOH para que la relación molar de (K + Li) a Al fuera de 0,80. El fluoroaluminato de K/Li de precipitación se separa del líquido y se seca.

Ejemplo 5: Fluoroaluminato de potasio basado en fundente y su uso para la soldadura

Se mezcló fundente de fluoroaluminato de potasio (Nocolok®, disponible de Solvay Fluor GmbH, Hannover, Alemania) con Li_3AlF_6 para obtener un fundente que contiene el compuesto de Li en tres porcentajes: un 0%, un 1% y un 5% en peso de Li_3AlF_6 que corresponde a una cantidad total de litio de 0; 0,13 y 0,65%. Dichos fundentes se compararon en su resistencia a la corrosión.

Se ensamblaron las secciones de termocambiadores con dimensiones en el entorno de 10cm por 10cm que consisten típicamente de tubos y aletas. Los fundentes correspondientes se aplicaron en secciones mediante inmersión en una suspensión hecha de polvo seco e isopropanol (aproximadamente un 25% en peso). Los especímenes se pesaron antes y después de la carga de fundente (después del secado) y por ende, se pudo calcular la carga de fundente al conocer la superficie. El valor medio de la carga de fundente es de 6 g/m².

Los especímenes se soldaron utilizando un ciclo de soldadura estándar CAB (Soldadura de Atmósfera Controlada) en un horno técnico en atmósfera de nitrógeno. Después de enfriarse, cada parte se insertó en una bolsa plástica y se agregaron 90 gramos de agua desionizada. Estos especímenes se volvieron a abrir cada día y se observó la fase acuosa.

En ciclos de dos días, la fase acuosa se removió y recolectó en un matraz. Los especímenes se introdujeron posteriormente en las bolsas plásticas con nuevas cantidades de 90 g de agua durante otros dos días. Esto se repitió en tres ciclos. La apariencia de las fases acuosas se utilizó como indicador de la corrosión de metal en presencia de óxido de aluminio (hidróxido) que se precipita de inmediato en la forma de una suspensión blanca.

Los especímenes con fundente Nocolok® sin adición de Li_3AlF_6 mostraron turbiedad blanca fuerte después de un día. Las fases acuosas de los especímenes soldados con fundente modificado con Li estuvieron en todo momento (después de 48 horas, 96 horas y 144 horas) limpios y transparentes y no se visualizaron rastros visibles de corrosión.

Ejemplo 6: Fundente basado en fluorozincato de potasio y Si y su uso

Se mezclan fluorozincato de potasio, polvo de Si y Li_3AlF_6 en una relación en peso de 70:25:5.

6.1. Aplicación húmeda

La mezcla resultante se mezcló con agua como disolvente y poliuretano soluble en agua como aglutinante. La suspensión resultante se aplica posteriormente mediante pintado en la superficie externa de tubos de aluminio para termocambiadores. Se ha notado que las partes deben revestirse con un metal soldador o una aleación de soldado. Los tubos revestidos se secan posteriormente en un horno para producir tubos que contienen un revestimiento seco de fluorozincato de potasio Si y Li_3AlF_6 . Los tubos se pueden almacenar hasta que se ensamblan con otras partes de aluminio y se sueldan para producir un termocambiador. La soldadura se realiza de la manera conocida, calentando las partes a una temperatura de hasta aproximadamente 600°C, preferentemente en gas inerte (por ejemplo, N₂).

6.2. Aplicación seca

Se mezclan fluorozincato de potasio, polvo de Si y Li_3AlF_6 . Las partes de aluminio, por ejemplo, tubos, se revisten con el fundente seco mediante aplicación electroestática. En un aparato típico, por ejemplo, un sistema de pulverización electroestática disponible de Nordson, Ohio/EE.UU., se transporta el polvo seco neumáticamente a una pistola rociadora en donde las partículas se aceleran hacia las partes que se revestirán; a la vez, las partículas se cargan electroestáticamente.

El tamaño de partícula del fundente se selecciona de forma tal que es posible el transporte neumático del polvo sin obstruir las partes del aparato usado, pero a la vez, una cantidad suficiente de las partículas de fundente se adhiere a las partes que se deben revestir.

Preferentemente, el tamaño de partícula acumulado del fundente recae en la curva de la Figura 10 o como se indica en la Tabla A; especialmente, preferentemente, la distribución del tamaño de partícula recae en las curvas de la Figura 11 o como se indica en la Tabla B de US-A 6,733,598.

Se ha notado también en esta alternativa, que las partes de aluminio no necesitan revestirse con un metal soldador o una aleación metálica de soldadura. Las partes revestidas se pueden soldar inmediatamente mediante ensamblaje de las partes y soldadura elevando la temperatura hasta aproximadamente 600°C preferentemente en gas inerte.

Ejemplo 7: Fundente basado en fluoroaluminato de potasio para la fundición seca

Un fundente de fluoroaluminato de potasio para la fundición seca que tiene una distribución del tamaño de partícula que recae en las curvas de la Figura 11 o como se indica en la Tabla B de US-A 6,733,598; el fundente está disponible con la marca Nocolok® Dryflux de Solvay Fluor GmbH, Alemania.

7.1. Fundente para soldar aluminio o aleaciones de aluminio libre de soldador

El fundente seco de fluoroaluminato de potasio se mezcla con polvo de Si y Li_3AlF_6 para que el contenido de Si en el fundente total sea de aproximadamente un 25% en peso, y el contenido de Li_3AlF_6 sea de aproximadamente un 3% en peso. El fundente se aplica mediante un sistema de pulverización electroestática en los tubos de aluminio que, después del revestimiento, se sueldan de manera conocida.

7.2. Fundente para la soldadura libre de soldador de partes de aluminio con un contenido de Mg más alto

El fundente del ejemplo 7.1 se mezcla con tetrafluoroaluminato de cesio de forma que en la mezcla de fundente resultante, la relación atómica de K:C es de aproximadamente 98:2. El fundente resultante se aplica posteriormente a tubos sin revestir hechos de aleación de aluminio que contienen aproximadamente un 0,3% en peso de magnesio. La soldadura de los tubos revestidos se realiza de manera conocida mediante ensamblaje de las partes y su calentamiento hasta aproximadamente 600°C .

Ejemplo 8: Fundente alto en $\text{K}_2\text{AlF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$

8.1. Preparación del fundente básico

Se produce un fundente de fluoroaluminato de potasio como se describe en el Ejemplo 19 de la patente de EE.UU. 4,579,605. El ácido fluorhídrico con un 40% en peso de HF, lejía de potasio con un contenido de un 25% en peso de KOH y $\text{Al}(\text{OH})_3$ reaccionaron en una relación molar de materia prima de $\text{Al}:\text{F}:\text{K} = 1:4:1,5$. Se agrega $\text{Al}(\text{OH})_3$ al ácido fluorhídrico y se disuelve allí. Posteriormente, se agrega lejía de potasio. La mezcla de reacción se mantiene a 60°C . La composición de fundente básico resultante contiene un 40% en peso de $\text{K}_2\text{AlF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y un 60% en peso de KAlF_4 .

8.2. Fundente que comprende un 5% en peso de Li_3AlF_6

Se mezclan 250 g del fundente básico del ejemplo 8.1 y 13,2 g de Li_3AlF_6 . El fundente resultante tiene un 38 % en peso de $\text{K}_2\text{AlF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, un 57 % en peso de KAlF_4 y un 5% en peso de Li_3AlF_6 .

8.3. Fundente que comprende un 8 % en peso de Li_3AlF_6

Se mezclan 250 g del fundente básico del ejemplo 8.1 y 21,7 g de Li_3AlF_6 . El fundente resultante tiene un 36,8 % en peso de $\text{K}_2\text{AlF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, un 55,2 % en peso de KAlF_4 y un 8 % en peso de Li_3AlF_6 .

Ejemplo 9: Fundente con alto contenido de K_2AlF_5

9.1. Preparación de K_2AlF_5 deshidratado

Se produce una composición que comprende un 98,5% en peso de $\text{K}_2\text{AlF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y un 1,5 % en peso de KAlF_4 como se describe en el ejemplo 7 de la patente de EE.UU. 4,579,605 mediante disolución de $\text{Al}(\text{OH})_3$ en ácido fluorhídrico que contiene un 20% en peso de HF y reacción del ácido de fluoroaluminio resultante con lejía de potasio con un contenido del 25% en peso de KOH (relación molar de $\text{Al}:\text{f}:\text{K} = 1:4:1$) a 30°C . La materia prima resultante se seca en un secador a 570°C ; tiempo de residencia de 0,5 segundos. El producto resultante es K_2AlF_5 irreversiblemente deshidratado que contiene cantidades mínimas de KAlF_4 .

9.2 Preparación del fundente básico

100 g de fundente Nocolok® (disponible de Solvay Fluor GmbH) que comprenden aproximadamente un 20% en peso de K_2AlF_5 , la cantidad restante hasta alcanzar el 100 % es $KAlF_4$, y se mezclan con 19 g de K_2AlF_5 deshidratado del ejemplo 9.1. El fundente básico resultante contiene aproximadamente un 32,5 % en peso de K_2AlF_5 y un 67,5 % en peso de $KAlF_4$.

9.3. Preparación de un fundente que comprende K_2AlF_5

Se mezclan 119 g del fundente básico del ejemplo 9.2 y 10,3 g de Li_3AlF_6 . El fundente resultante tiene un 8% en peso de Li_3AlF_6 , aproximadamente un 30 % en peso de K_2AlF_5 y un 62 % en peso de $KAlF_4$.

Ejemplo 10: Soldadura con fundentes con alto contenido de K_2AlF_5

10.1. Soldadura con el fundente del ejemplo 8.2

Se ensamblaron las secciones de termocambiadores con dimensiones alrededor de 10 cm · 10 cm que consisten típicamente de tubos y aletas. El fundente del ejemplo 8.2 se aplica en secciones mediante inmersión en una suspensión hecha de polvo seco e isopropanol (aproximadamente un 25% en peso). Los especímenes se pesaron antes y después de la carga de fundente (después del secado) y por ende, se pudo calcular la carga de fundente al conocer la superficie. El valor medio de la carga de fundente es de 6 g/m². Los especímenes se soldaron utilizando un ciclo de soldadura estándar CAB (Soldadura de Atmósfera Controlada) en un horno técnico en atmósfera de nitrógeno. El ensamblaje soldado resultante tiene una resistencia mejorada a la corrosión.

10.2. Soldadura con el fundente del ejemplo 8.3

Se repite el ejemplo 10.1 utilizando el fundente del ejemplo 8.3. Una vez más, los ensamblajes soldados resultantes tienen una resistencia a la corrosión mejorada.

10.3. Soldadura con el fundente del ejemplo 9.3

El Ejemplo 10.1 se repite utilizando el fundente del ejemplo 9.3 para obtener ensamblajes soldados que tienen una resistencia a la corrosión mejorada.

Ejemplo 11: Fundente que contiene Li con un fundente básico de fundición lenta

El fundente básico aplicado fue Nocolok® LM (donde LM significa Baja fundición). Este fundente está disponible de Solvay Fluor GmbH, Hannover, Alemania. El fundente básico contenía alrededor de un 40% en peso de K_2AlF_5 (calculado sobre la base de LOH de agua cristalina de $K_2AlF_5 \cdot H_2O$)

Fundente modificado: Se mezclaron mecánicamente 9 partes del fundente básico con 1 parte de Li_3AlF_6 .

La cantidad de Li_3AlF_6 para reaccionar completamente con K_2AlF_5 en Nocolok® LM es de apenas un 10%. Los especímenes de ángulo en el cupón (2,5 x 2,5 cm²) se soldaron con cargas de fundente de 8 g/m² utilizando Nocolok® LM original y el fundente modificado anteriormente mencionado (mezcla de 9:1).

Un día después, los especímenes se colocaron en agua desionizada de 20 ml (pruebas de remojo).

Después de 15 días de inmersión (los recipientes se abrieron casi diariamente para garantizar el intercambio de oxígeno). Se descubrió que la fase acuosa del ensamblaje soldado con fundente modificado se mantuvo limpia, mientras que la otra fase acuosa estaba ligeramente opaca, lo que indica algo de corrosión.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para mejorar la resistencia a la corrosión de las partes soldadas hechas de aluminio o aleaciones de aluminio contra la corrosión causada por el contacto con agua o composiciones acuosas donde se aplica un fundente modificado para la soldadura de aluminio que contiene un fundente básico y cationes de Li donde el fundente básico contiene igual o menos que un 5% en peso de K_3AlF_6 .
2. El proceso de la reivindicación 1, donde el fundente básico se selecciona del grupo de fundentes de fluoroaluminato de potasio, fluoroaluminato de potasio y fluoroaluminato de cesio que contienen fundentes, fluorozincato de potasio que contiene fundentes, fluoroaluminato de potasio y Si y opcionalmente fluoroaluminato de cesio que contiene fundentes, y hexafluorosilicato de potasio que contiene fundentes.
- 10 3. El proceso de la reivindicación 1, donde un aditivo que contiene cationes de Li, que se selecciona del grupo que consiste de LiF, fluoroaluminatos de Li, fluoroaluminatos de potasio y litio y sus precursores, comprende preferentemente el grupo que consiste de LiF y Li_3AlF_6 .
4. El proceso de la reivindicación 2, donde el fundente básico contiene o consiste de al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste de $KAlF_4$, K_2AlF_5 , Cs_3AlF_6 , $CsAlF_4$, Cs_2AlF_5 , $KZnF$, K_2SiF_6 , y sus hidratos.
- 15 5. El proceso de la reivindicación 1, que mejora la resistencia a la corrosión causada por iones de flúor filtrados de residuos de flujo durante su contacto con agua o composiciones acuosas.
6. El proceso de la reivindicación 1, donde las partes soldadas se someten a un tratamiento térmico con oxígeno o gases que contienen oxígeno a una temperatura igual o mayor que $400^{\circ}C$ e igual o mayor que $530^{\circ}C$.
- 20 7. El fundente modificado para la soldadura de aluminio que comprende cationes de Li y un fundente básico adecuado para la soldadura de aluminio con la condición de que, si el fundente básico es un fundente de fluoroaluminato de potasio, el contenido de K_3AlF_6 es igual o menor que un 5% en peso, preferentemente igual o menor que un 2% en peso, especialmente preferentemente igual o menor que un 1% en peso, incluso un 0% en peso.
8. El fundente modificado de la reivindicación 7, donde el fundente básico se selecciona del grupo que consiste de $KAlF_4$, K_2AlF_5 , $CsAlF_4$, Cs_2AlF_5 , Cs_3AlF_6 , $KZnF_3$, K_2SiF_6 , sus hidratos y mezclas de dos, tres o más de estos.
- 25 9. El fundente modificado de la reivindicación 7, que contiene cationes de Li en la forma de LiF o fluoroaluminato de Li.
10. El fundente modificado de la reivindicación 9, que contiene cationes de Li en la forma de Li_3AlF_6 .
11. El fundente modificado de la reivindicación 7, donde el contenido de Li^+ es igual o mayor que un 0,1% en peso e igual o menor que un 4,6% en peso cuando el peso seco total del fundente modificado se fija en un 100% en peso.
- 30 12. El fundente modificado de la reivindicación 7, donde el fundente básico está compuesto de $KAlF_4$ y entre un 10% y un 40% en peso de K_2AlF_5 o sus hidratos, en relación con el fundente básico y el fundente modificado comprende entre un 5% y un 36% en peso de Li_3AlF_6 , y el resto hasta alcanzar el 100% en peso en el fundente modificado es fundente básico.
- 35 13. Una composición de fundente que contiene un fundente modificado de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 12 y la soldadura y/o fundición de aditivos.
14. Las partes de aluminio para soldadura, revestidas al menos parcialmente con un fundente de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 12 o una composición de fundente de conformidad con la reivindicación 13.
- 40 15. Un proceso para soldar partes hechas de aluminio o aleaciones de aluminio donde un fundente de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 12 o una composición de fundente de conformidad con la reivindicación 13, que se reviste en al menos una de las partes que se debe soldar, y las partes se calientan a una temperatura suficientemente alta para soldar las partes.