(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 719 460**

(51) Int. CI.:

B23K 35/36 (2006.01)
B23K 1/19 (2006.01)
B23K 103/10 (2006.01)
F28F 21/08 (2006.01)
B23K 35/362 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.02.2010 PCT/EP2010/051626**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **18.08.2011 WO11098120**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.02.2010 E 10703646 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2019 EP 2533937**

(54) Título: **Fundente que forma un residuo de soldadura fuerte insoluble**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.07.2019

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

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

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

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 que forma un residuo de soldadura fuerte insoluble

La invención se refiere a un fundente para la soldadura fuerte de aluminio que forma un residuo de soldadura fuerte con muy baja solubilidad en agua, un proceso de soldadura fuerte y piezas de aluminio soldadas con soldadura fuerte obtenidas utilizando el fundente.

Es bien sabido en la técnica que la soldadura fuerte de piezas de aluminio se puede realizar utilizando fundentes basados en fluoroaluminatos de metales alcalinos. Se considera generalmente que los fundentes de este tipo que no son corrosivos. Véase, por ejemplo, la patente de Estados Unidos Nº 3.971.501 que aplica un fundente basado en $KAlF_4$ y K_3AlF_6 o la patente de Estados Unidos Nº 4.689.092 que aplica un fundente basado en fluoroaluminato de potasio y fluoroaluminato de cesio. La patente de Estados Unidos Nº 6.949.300 divulga la pulverización cinética sobre sustratos metálicos de una composición de soldadura fuerte que comprende un protector contra la corrosión, un material de carga de soldadura fuerte y/o un fundente no corrosivo.

El documento EP-A-0 091231 describe un fundente que comprende LiF en una cantidad del 2% en peso al 7% en peso. El fundente tiene un punto de fusión reducido y se dice que es adecuado para la soldadura fuerte de aleaciones de aluminio que contienen magnesio. En dos ejemplos, los artículos se soldaron con soldadura fuerte con un fundente que contenía K_3AlF_6, $KAlF_4$ y Li_3AlF_6. Los artículos soldados con soldadura fuerte se sometieron a un ensayo de salmuera y no mostraron ninguna corrosión después de un tratamiento de 1000 horas.

En el documento GB-A 2 224 751 se describe un procedimiento 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 fuerte. De esta forma, la pieza de trabajo ennegrece. La formación de un recubrimiento negro mejora cuando el LiF está presente en el fundente.

El documento JP 07-009123 describe un fundente con un punto de fusión de 560 ºC o inferior que es adecuado para la soldadura fuerte de aleaciones de aluminio que contienen magnesio. En dos ejemplos, se aplicaron fundentes con el 3 y el 10% de LiF, respectivamente.

La patente de Estados Unidos Nº 5.802.752 divulga un procedimiento para la soldadura fuerte con llama al aire libre (soldadura fuerte con soplete). Se aplica un fundente que contiene un fundente de fluoroaluminato de potasio y del 1 al 30% en peso, de la forma más preferida del 6 al 11% en peso, de fluoruro de cesio, fluoruro de litio o ambos. El fundente es adecuado para soldar con soldadura fuerte aleaciones de aluminio que contienen magnesio.

El documento EP-A-0 347 106 divulga un procedimiento para tratar piezas de trabajo de aluminio calentándolas en una atmósfera oxidante para mejorar su resistencia a la corrosión. En algunos de los ejemplos, se añaden, entre otros aditivos inorgánicos, LiCl, Li_3AlF_6 o LiF en una cantidad del 4,8% en peso. El efecto aumenta cuando se añaden al fundente aditivos tales como sales de metales alcalinos y alcalinotérreos.

El documento EP-A-0 541 259 divulga un fundente que comprende KF-AlF_3 y, en una cantidad del 0,75 al 16,5% en peso, LiF. El fundente se obtiene fundiendo cantidades apropiadas de KF, LiF y AlF_3 en un crisol. Las piezas soldadas con soldadura fuerte, cuando se sumergen en agua, proporcionan una conductividad relativamente baja al agua.

Si se ponen en contacto durante períodos de tiempo prolongados con agua o líquidos acuosos, las piezas de aluminio soldadas con soldadura fuerte con fundentes basados en fluoroaluminato de potasio muestran signos de corrosión. Esto se divulga por Bo Yang et al. en Journal of ASTM International, vol. 3, número 10 (2006). La corrosión puede reconocerse mediante la aparición de turbidez en el agua o el líquido y parece, por ejemplo, inducir la formación de hidróxido de aluminio.

El documento JP-59137792 divulga un intercambiador de calor recubierto con un fundente que comprende KF, AlF_3 y LiF con la característica específica de que también está comprendido K_2LiAlF_6.

El documento JP-58132394 divulga un fundente que comprende KF y AlF_3. El fundente comprende además al menos un fluoruro de un grupo que incluye fluoruros de metales alcalinos tales como LiF. El LiF está presente en forma de K_2LiAlF_6.

El documento JP-58159995 divulga un fundente que comprende KF, AlF_3 y uno o más fluoruros seleccionados de entre LiF, NaF, RbF, CsF, MgF_2, CaF_2 y AlF_3 y un complejo respectivo. El Li está presente en forma de K_2LiAlF_6.

Esta corrosión parece estar provocada por iones fluoruro que se lixivian a partir de residuos de soldadura fuerte si las piezas soldadas con soldadura fuerte están en contacto con el agua durante períodos de tiempo prolongados, por ejemplo durante al menos un día o más.

Se sabe que el aluminio siempre está recubierto por óxido de aluminio que evita una buena unión de soldadura fuerte; el propósito de la adición de un fundente es limpiar la superficie de las piezas de aluminio que se van a soldar con soldadura fuerte y, en particular, eliminar la capa de óxido. A menudo, se aplican fundentes basados en fluoroaluminato de potasio. A menudo, estos fundentes consisten en $KAlF_4$ o en una mezcla de $KAlF_4$ y K_2AlF_5. El contenido de K_3AlF_6 en el fundente deberá ser reducido. Durante el proceso de soldadura fuerte, se forma a menudo K_3AlF_6, y estos fundentes pueden considerarse como precursores de K_3AlF_6. Se asume que el K_2AlF_5 se desproporciona dando $KAlF_4$ y K_3AlF_6 según la ecuación siguiente:

$$2\ K_2AlF_5 \rightarrow KAlF_4 \ \text{y} \ K_3AlF_6 \qquad (1)$$

Otros fundentes, por ejemplo fluorozincato de potasio, forma fluoroaluminatos de potasio in situ:

$$2\ Al + 3\ KZnF_3 \rightarrow 3\ Zn + KAlF_4 + K_2AlF_5 \qquad (2)$$

El K_2AlF_5 formado se desproporcionará según la ecuación (1) formando $KAlF_4$ y K_3AlF_6. Así, dichos fundentes son precursores de K_2AlF_5 y K_3AlF_6, y la ecuación general es

$$4\ Al + 6\ KZnF_3 \rightarrow 6\ Zn + 3\ KAlF_4 + K_3AlF_6 \qquad (2a)$$

El K_2SiF_6 forma K_2AlF_5 y, véase (3b), subsiguientemente K_3AlF_6, también:

$$4\ Al + 3\ K_2SiF_6 \rightarrow 3\ Si + 2\ KAlF_4 + 2\ K_2AlF_5 \qquad (3)$$

$$4\ Al + 3\ K_2SiF_6 \rightarrow 3\ Si + 3\ KAlF_4 + K_3AlF_6 \qquad (3b)$$

El K_2AlF_5 formado se desproporcionará, tal como se ha descrito anteriormente, formando $KAlF_4$ y K_3AlF_6. También los fluoroestanatos de potasio son precursores de K_2AlF_5 y K_3AlF_6.

Se ha descubierto que en contacto prolongado con agua, el K_3AlF_6 libera KF que causa corrosión en la superficie de las piezas de aluminio soldadas con soldadura fuerte.

El objeto de la presente invención es proporcionar un fundente mejorado que proporcione piezas de aluminio soldadas con soldadura fuerte con propiedades anticorrosivas mejoradas, especialmente después de un contacto con agua. Un objeto adicional es proporcionar un proceso de soldadura fuerte en el que se aplique el fundente novedoso. Otro objeto más es proporcionar piezas de aluminio soldadas con soldadura fuerte con una protección mejorada contra la corrosión, especialmente cuando se ponen en contacto con agua.

Se ha descubierto que, cuando se añaden sales de litio en cantidades específicas a los fundentes para la soldadura fuerte de aluminio, se forma K_2LiAlF_6 en lugar de K_3AlF_6 en el residuo de soldadura fuerte. El K_2LiAlF_6 es mucho menos soluble que el K_3AlF_6 cuando se pone en contacto con agua estacionaria. Este contacto con agua estacionaria tiene lugar, por ejemplo, cuando las piezas soldadas con soldadura fuerte se almacenan al aire libre.

En el contexto de la presente invención, se pretende que la expresión "que comprende" incluya el significado de "que consiste en".

Según un aspecto, la invención se refiere a un fundente modificado para la soldadura fuerte de aluminio que proporciona residuos de soldadura fuerte con baja solubilidad en agua. El fundente modificado de la invención es adecuado para la soldadura fuerte de aluminio y contiene un fundente básico que comprende K_2AlF_5 o un precursor del mismo seleccionado del grupo que consiste en fluorozincatos de potasio y K_2SiF_6, y una sal de Li que es Li_3AlF_6, en una cantidad que corresponde a del 80% al 120% de la cantidad que se necesita estequiométricamente para convertir todos los K_2AlF_5 en K_2LiAlF_6 durante la soldadura fuerte.

El término "básico" no se refiere al significado "pH por encima de 7", sino que se refiere al significado "principal". Se divulga adicionalmente que la relación molar entre la sal de Li y el K_2AlF_5 presente en el fundente o formado a partir del precursor es de 0,8:1 a 1,2:1 para sales de Li de tipo LiA, de 0,4:1 a 0,6:1 para sales de Li de tipo Li_2B y de 0,25:1 a 0,4:1 para sales de Li de tipo Li_3C. Los intervalos preferidos son de 0,9:1 a 1,1:1 para sales de Li de tipo LiA, de 0,5:1 a 0,55:1 para sales de Li de tipo Li_2B y de 0,3:1 a 0,36:1 para sales de Li de tipo Li_3C. La expresión "sal de Li de tipo LiA" denota sales de Li con un anión monovalente A^-, por ejemplo, LiF, LiCl o acetato de Li. La expresión "sal de Li de tipo Li_2B "denota sales de Li con un anión bivalente B^{2-}, por ejemplo Li_2SO_4, Li_2CO_3 u oxalato de litio. La expresión "sales de Li de tipo Li_3C" denota sales de Li con anión trivalente C^{3-} según la invención, el compuesto Li_3AlF_6 forma K_2LiAlF_6 según la ecuación (4) siguiente:

$$4\ K_2AlF_5 + Li_3AlF_6 \rightarrow 2\ KAlF_4 \quad y \quad 3\ K_2LiAlF_6 \qquad (4)$$

En consecuencia, la relación molar entre Li_3AlF_6 y el K_2AlF_5 presente en el fundente o formado durante la soldadura fuerte es de 0,2:1 a 0,3:1 y preferentemente es de 0,22:1 a 0,28:1.

Algunas relaciones molares especialmente preferidas divulgadas adicionalmente entre la sal de Li y el K_2AlF_5 presente o formado son de 1:1 a 1,1:1 para sales de Li de tipo LiA, especialmente para LiF, de 0,5:1 a 0,55:1 para sales de Li de tipo Li_2B, de 0,33:1 a 0,36:1 para sales de Li de tipo Li_3C diferentes de Li_3AlF_6 y, según la invención, de 0,25:1 a 0,275:1 para Li_3AlF_6. Preferentemente, el contenido de K_3AlF_6 en el fundente básico es preferentemente igual o inferior al 2% en peso, de forma más preferida igual o inferior al 1% en peso, incluido el 0% en peso. Este contenido se calcula para el fundente en base al peso en seco. En consecuencia, el contenido de K_3AlF_6 en el fundente modificado es de una magnitud comparable; de hecho, es ligeramente inferior porque la sal de Li se incluye en el fundente modificado. A menudo, el contenido de K_3AlF_6 en el fundente modificado es preferentemente igual o inferior al 1,99% en peso e incluso igual o inferior al 1,82% en peso, dependiendo de la cantidad de sal de Li añadida.

El fundente modificado, según una forma de realización, contiene una mezcla de sal o sales de potasio (fluoroaluminato o fluoroaluminatos, fluorozincatos o fluorosilicatos) y la sal o las sales de litio. Dicho fundente se puede preparar mediante el procedimiento en seco mezclando las sales respectivas. En otra forma de realización, el contenido de litio se distribuye homogéneamente en la sal de potasio. Dicho fundente se puede preparar en un procedimiento en húmedo mediante coprecipitación. Este se explicará más adelante.

Según una forma de realización, el fundente básico comprende K_2AlF_5. Se prefiere esta forma de realización. Según otra forma de realización, el fundente básico comprende un precursor de K_2AlF_5.

A continuación se describen en detalle fundentes básicos que comprenden K_2AlF_5.

Los fundentes básicos preferidos de esta forma de realización se seleccionan del grupo que consiste en:

- Fundentes básicos que comprenden o consisten en K_2AlF_5.
- Fundentes básicos que comprenden o consisten en $KAlF_4$ y K_2AlF_5.
- Fundentes básicos que comprenden o consisten en K_2AlF_5, fluoroaluminato de cesio y opcionalmente $KAlF_4$.

Los fluoroaluminatos de potasio pueden estar presentes parcialmente o completamente en forma de sus hidratos; por ejemplo, K_2AlF_5 puede estar presente parcialmente o completamente en forma de $K_2AlF_5 \cdot H_2O$.

Se sabe que el K_2AlF_5 existe en una forma que puede rehidratarse, y existe en una forma que se deshidrata irreversiblemente. Cada una de las formas o una mezcla de las mismas en cualquier proporción deseada puede estar presente en los fundentes. En el documento US-A 5.980.650 se proporcionan detalles relativos a su fabricación y su uso. Por ejemplo, un producto bruto de K_2AlF_5 precipitado se seca en un secador a 570 ºC, tiempo de residencia de 0,5 segundos. El producto resultante contiene K_2AlF_5 irreversiblemente deshidratado.

La expresión "que consiste en" significa que el fundente básico no contiene cantidades esenciales de otros constituyentes, por ejemplo, de otros fundentes; preferentemente el fundente no contiene más del 2% en peso de otros constituyentes, por ejemplo, otros fundentes. El contenido de K_3AlF_6 en todos los fundentes de esta forma de realización es preferentemente igual o inferior al 2% en peso, de forma más preferida igual o inferior al 1% en peso, incluido el 0% en peso. Este contenido se calcula para el fundente modificado en base al peso en seco.

Los fundentes básicos que comprenden o consisten en K_2AlF_5 pueden contener K_2AlF_5 y/o su hidrato, $K_2AlF_5 \cdot H_2O$. El contenido total de K_2AlF_5 es preferentemente igual o superior al 95% en peso. El contenido preferido de K_3AlF_6, si está presente, es tal como se ha indicado anteriormente, preferentemente igual o inferior al 2% en peso.

A continuación se describirán en detalle fundentes básicos que comprenden o consisten en $KAlF_4$ y K_2AlF_5.

En estos fundentes básicos, $KAlF_4$ y K_2AlF_5 y, si están presentes, sus hidratos, son los principales constituyentes. A menudo, el fluoroaluminato de potasio consiste esencialmente en una mezcla de $KAlF_4$ y K_2AlF_5 o sus hidratos; "esencialmente" denota preferentemente que su suma constituye una cifra igual o superior al 95% en peso, de forma más preferida, igual o superior al 98% en peso del fundente básico; en particular, como máximo el 2% en peso está constituido por K_3AlF_6, preferentemente en una cantidad igual o inferior al 2% en peso, y de la forma más preferida, igual o inferior al 1% en peso, incluido el 0% en peso. La relación de peso entre $KAlF_4$ (incluido cualquier hidrato si está presente) y K_2AlF_5 (incluido cualquier hidrato si está presente) es muy flexible. Puede ser de 1:99 a 99:1. A menudo, se encuentra en el intervalo de 1:10 a 10:1. Un fundente básico que comprende del 10 al 40% en peso de

K_2AlF_5, $K_2AlF_5 \cdot H_2O$ o cualquiera de sus mezclas, siendo el resto hasta el 100% en peso esencialmente $KAlF_4$, es muy adecuado.

A continuación, se describen fundentes básicos que comprenden o consisten en K_2AlF_5, fluoroaluminato de cesio y opcionalmente $KAlF_4$. Los fundentes básicos que contienen fluoroaluminato de potasio y cationes de cesio, por ejemplo en forma de fluoroaluminato de cesio, tal como se describen en las patentes de Estados Unidos Nº 4670067y Nº 4689062, también son muy adecuados. Esos fundentes básicos que contienen cesio son especialmente adecuados para soldar con soldadura fuerte aleaciones de aluminio-magnesio. La relación en peso de $KAlF_4$ y K_2AlF_5 es preferentemente tal como se ha descrito anteriormente. El contenido de Cs, calculado como contenido en CsF, se encuenta entre el 2 y el 74% en moles. El cesio está presente preferentemente en forma de $CsAlF_4$, Cs_2AlF_5, Cs_3AlF_6, sus hidratos y cualquier mezcla de dos, tres o más de los mismos. La suma de $KAlF_4$, K_2AlF_5 y el compuesto o compuestos de fluoroaluminato de cesio, incluido cualquier hidrato, es preferentemente igual o superior al 95% en peso, de forma más preferida igual o superior al 98% en peso. El contenido de K_3AlF_6 es preferentemente igual o inferior al 2% en peso, y de la forma más preferida, igual o inferior al 1% en peso, incluido el 0% en peso.

El fundente de la presente invención contiene uno de los fundentes básicos mencionados anteriormente y una cantidad apropiada de la sal de litio. La mezcla del fundente básico y la sal de litio se denomina "fundente modificado". Tal como se ha mencionado anteriormente, el contenido de litio en este fundente modificado depende del contenido de K_2AlF_5, incluido su hidrato, si está presente; una divulgación adicional incluye que de 0,8 a 1,2 equivalentes molares de la sal de litio con un anión monobásico están presentes en el fundente modificado por mol de K_2AlF_5. Esto se explicará con más detalle con respecto a LiF como sal de litio para fines informativos. Como ejemplo, los cálculos se realizan para un fundente básico que consiste en el 80% en peso de $KAlF_4$ y el 20% en peso de K_2AlF_5. Dicho fundente está disponible en Solvay Fluor GmbH, Hannover, Alemania, con la denominación comercial Nocolok®. 100 g de este fundente contienen 20 g de K_2AlF_5, lo que corresponde a 0,1 mol dado que el K_2AlF_5 tiene un peso molecular de 200 g. Por lo tanto, el fundente modificado descrito contiene de 0,08 a 0,12 moles de LiF. Esto corresponde a aproximadamente de 2,08 g a 3,12 g de LiF que se van a añadir. En consecuencia, el fundente modificado comprende de 2,08 g: (100 + 2,08 g) = 2,04% en peso a 3,12 g: (100 + 3,12 g) = 3,0% en peso de LiF.

Para más información, en la tabla 1 siguiente se proporcionan las cantidades mínimas y máximas de LiF en un fundente modificado con contenido variable de K_2AlF_5 (en un ejemplo, $K_2AlF_5 \cdot H_2O$). El fundente modificado que incluye $KAlF_4$, $K_2AlF_5 \cdot H_2O$ y LiF se establece como el 100% en peso.

Tabla 1: Fundentes modificados divulgados que contienen LiF

Contenido de K_2AlF_5 en fundente básico [g/100 g de fundente básico]	Cantidad mínima de LiF que se va a añadir [en g por 100 g de fundente básico]	Cantidad máxima de LiF que se va a añadir [en g por 100 g de fundente básico]	Contenido mínimo de LiF en el fundente modificado [% en peso]	Contenido máximo de LiF en el fundente modificado [% en peso]
5	0,52	0,78	0,52	0,77
10	1,04	1,56	1,02	1,53
15	1,56	2,34	1,54	2,3
20	2,08	3,12	2,04	3,02
25	2,6	3,9	2,53	3,75
30	3,12	4,68	3,03	4,47
35	3,64	5,46	3,51	5,18
40	4,16	6,24	3,99	5,87

En un fundente ventajoso divulgado, la relación entre el compuesto de tipo LiA, preferentemente LiF, y K_2AlF_5 en el fundente modificado es de 0,9:1 a 1,1:1.

La tabla 2 proporciona una compilación de fundentes modificados de estos fundentes ventajosos divulgados.

Tabla 2: Fundentes modificados divulgados ventajosos que contienen LiF

Contenido de K_2AlF_5 en fundente básico [g/100 g de fundente básico]	Cantidad mínima de LiF que se va a añadir [en g por 100 g de fundente básico]	Cantidad máxima de LiF que se va a añadir [en g por 100 g de fundente básico]	Contenido mínimo de LiF en el fundente modificado [% en peso]	Contenido máximo de LiF en el fundente modificado [% en peso]
5	0,59	0,72	0,59	0,71
10	1,17	1,43	1,16	1,4
15	1,76	2,15	1,73	2,1
20	2,34	2,86	2,29	2,78
25	2,93	3,58	2,85	3,46
30	3,51	4,29	3,39	4,11
35	4,1	5,01	3,94	4,77
40	4,68	5,72	4,47	5,41

Es especialmente ventajoso si la relación molar de compuesto de tipo LiA, preferentemente LiF, y K_2AlF_5 en el fundente modificado divulgado es de 1:1 a 1,1:1.

La siguiente tabla 3 describe los fundentes modificados según la invención con Li_3AlF_6 añadido al fundente básico. La cantidad se calculó según la ecuación (4).

Tabla 3: Fundentes modificados que comprenden Li_3AlF_6 añadido

Contenido de K_2AlF_5 en fundente básico [g/100 g de fundente básico]	Cantidad mínima de Li_3AlF_6 que se va a añadir [en g por 100 g de fundente básico]	Cantidad máxima de Li_3AlF_6 que se va a añadir [en g por 100 g de fundente básico]	Contenido mínimo de Li_3AlF_6 en el fundente modificado [% en peso]	Contenido máximo de Li_3AlF_6 en el fundente modificado [% en peso]
5	0,81	1,22	0,8	1,21
10	1,62	2,43	1,6	2,37
15	2,43	3,65	2,37	3,52
20	3,24	4,86	3,14	4,63
25	4,05	6,08	3,89	5,73
30	4,86	7,29	4,63	6,79
35	5,67	8,51	5,37	7,84
40	6,48	9,72	6,09	8,86

Según otra forma de realización, el fundente básico, y por lo tanto, el fundente modificado, comprenden un precursor de K_2AlF_5. Los precursores preferidos son fluorozincatos de potasio y K_2SiF_6. El $KZnF_3$ es un fundente básico que es un precursor de K_2AlF_5 y por lo tanto, K_3AlF_6, respectivamente. Forma K_2AlF_5 según la ecuación (2) tal como se ha indicado anteriormente. La adición de sales de Li previene la formación de K_3AlF_6 a partir de este compuesto, tal como se demostró para la adición de LiF:

$$2\ Al + 3\ KZnF_3 + LiF \rightarrow 3\ Zn + KAlF_4 + K_2LiAlF_6 \qquad (5)$$

Dado que el peso molar de $KZnF_3$ es 161,4, y se aplican de 0,8 a 1,2 moles de la sal monobásica de Li descrita por mol de K_2AlF_5 formado, se añaden de 4,3 g a 6,5 g de LiF (o cantidades respectivas de otras sales de Li con aniones monobásicos) por 100 g de $KZnF_3$ al fundente básico. En consecuencia, el fundente modificado descrito comprende aproximadamente del 4% al 6,1% en peso de LiF o cualquier otra sal de Li con aniones monobásicos.

La cantidad de Li_3AlF_6 en un fundente según la invención se puede calcular a partir de la ecuación (6):

$$8\ Al + 12\ KZnF_3 + Li_3AlF_6 \rightarrow 12\ Zn + 6\ KAlF_4 + 3\ K_2LiAlF_6 \qquad (6)$$

Por 100 g de $KZnF_3$ se añaden de aproximadamente 6,5 g a 10 g de Li_3AlF_6. En consecuencia, se necesita muy poca sal de Li para reducir la influencia corrosiva del agua de refrigeración o del agua estacionaria en los artículos soldados con soldadura fuerte con el fundente de fluorozincato de potasio. El fundente modificado comprende del 6,1 al 9,1% en peso de Li_3AlF_6.

En estos cálculos, se asume que el fundente consiste en la sal de Li y $KZnF_3$. El experto puede recalcular fácilmente las cantidades de sal de Li que se van a añadir al fundente básico si el fundente básico contiene aditivos. Por ejemplo, si el fundente básico consiste en el 70% en peso de $KZnF_3$ y el 30% en peso de silicio, la cantidad descrita de LiF que se va a añadir sería de 4·0,7 g = 2,8 g a 6,5·0,7 g = 4,6 g; en consecuencia, el fundente modificado contiene de 2,7 g al 4,4% en peso de LiF. La cantidad de Li_3AlF_6 según la invención, sería de 4,6 a 7 g, y el fundente modificado contiene de 4,4 a 6,5 g de Li_3AlF_6. Sin embargo, se ha descubierto que el efecto anticorrosivo de las sales de Li era mejor para fundentes básicos del tipo de fluoroaluminato de potasio descrito anteriormente.

En consecuencia, los fundentes modificados preferidos según la invención comprenden K_2AlF_5 y de 16,2 g a 24,3 g de Li_3AlF_6 por 100 g de K_2AlF_5. Los fundentes modificados especialmente preferidos según la invención comprenden de 18,2 g a 22,3 g de Li_3AlF_6 por 100 g de K_2AlF_5. Los fundentes modificados divulgados comprenden de 10,5 g a 15,5 g de LiF por 100 g de K_2AlF_5 y de forma más ventajosa, de 11,7 g a 14,3 g de LiF por 100 g de K_2AlF_5.

Alternativamente, los fundentes según la invención comprenden $KZnF_3$ y de 6,5 g a 10 g de Li_3AlF_6 por 100 g de $KZnF_3$. Los fundentes según la invención a menudo comprenden $KZnF_3$ y de 7,3 g a 9,2 g de Li_3AlF_6 por 100 g de $KZnF_3$. Los fundentes divulgados comprenden de 4,3 g a 6,5 g de LiF por 100 g de $KZnF_3$ y a menudo de 4,8 a 6 g de LiF por 100 g de $KZnF_3$.

Los fundentes básicos que pueden modificarse mediante la adición de sales de Li, así como su fabricación, son conocidos y a menudo están disponibles comercialmente. Los fundentes básicos basados en fluoroaluminato de potasio se describen, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos Nº 3951328, la patente de Estados Unidos Nº 4579605 y la patente de Estados Unidos Nº 6221129. También se pueden usar precursores básicos de fundentes, especialmente hexafluorosilicato de potasio.

Los fundentes básicos de fluorozincato de metal alcalino se describen, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos Nº 6.432.221 y Nº 6.743.409.

Los fundentes contienen opcionalmente precursores de metal de soldadura fuerte, especialmente Si. El tamaño de partícula de Si es preferentemente igual o inferior a 30 µm.

Si se desea, los diferentes polvos de fundente básico, sal de litio y cualquier aditivo, si se utilizan, se pueden mezclar y/o moler para obtener un fundente modificado más homogéneo o un fundente modificado con un tamaño de partícula más pequeño.

El fundente preferido según la invención contiene esencialmente o consiste en fluoroaluminato de potasio, especialmente K_2AlF_5 o una mezcla de $KAlF_4$ y K_2AlF_5, o de fluorozincato de potasio, y Li_3AlF_6 en las cantidades relativas a K_2AlF_5 contenido en el fundente o formado durante la soldadura fuerte tal como se han expuesto anteriormente. Un fundente ventajoso descrito esencialmente contiene o consiste en fluoroaluminato de potasio, especialmente K_2AlF_5 o una mezcla de $KAlF_4$ y K_2AlF_5, o de fluorozincato de potasio, y LiF en las cantidades relativas a K_2AlF_5 contenido en el fundente o formado durante la soldadura fuerte tal como se han expuesto anteriormente.

Li_3AlF_6, LiF y otras sales de Li, por ejemplo LiOH o Li_2CO_3, estan comercialmente disponibles. Mientras que los compuestos de Li básicos inorgánicos, por ejemplo, LiOH o Li_2CO_3, son muy adecuados en el proceso en húmedo, tal como se describe en la patente de Estados Unidos Nº 4.428.920, podrían utilizarse otros compuestos de Li, por ejemplo LiF, opcionalmente junto con los compuestos básicos de Li mencionados anteriormente. El ácido fluoroaluminio se puede producir a partir de hidróxido de aluminio y HF en las cantidades estequiométricas respectivas. El Li_3AlF_6 está disponible de Solvay Fluor GmbH, Hannover, Alemania.

La fabricación de fundentes de fluoroaluminato de potasio con contenidos variables de $KAlF_4$ y K_2AlF_5 se describe en la patente de Estados Unidos Nº 4.579.605. Se hacen reaccionar hidróxido de aluminio, ácido fluorhídrico y un compuesto de potasio, por ejemplo KOH, disueltos en agua. La patente divulga que aplicando los materiales de partida en relaciones y concentraciones molares específicas y manteniendo unas temperaturas de reacción específicas, el contenido de $KAlF_4$ y K_2AlF_5 en la mezcla de fundente resultante se puede predeterminar.

Los cationes de Li pueden introducirse en el fundente modificado de dos formas principales: el procedimiento en húmedo y el procedimiento en seco. Según el procedimiento en húmedo, los fundentes modificados se preparan en procedimientos que incluyen al menos una etapa de precipitación. Por ejemplo, pueden prepararse fluoroaluminatos de litio y potasio haciendo reaccionar hidróxido de aluminio con HF para formar ácido de fluoroaluminio que a su vez reacciona con hidróxido de potasio en presencia de sales de Li, por ejemplo, LiF, Li_3AlF_6, LiOH, oxalato de Li o L_2CO_3 (o incluso Li metal, pero existiría un riesgo debido a la formación de H_2) para que precipite el fluoroaluminato

de potasio que contiene cationes de Li. La ventaja es una distribución bastante homogénea del contenido de Li en el precipitado formado.

Alternativamente, el fundente modificado se puede preparar en un procedimiento en seco mezclando mecánicamente el fundente básico y la sal de Li en las proporciones deseadas. También en este caso, en general, los compuestos orgánicos e inorgánicos de Li parecen adecuados. Preferentemente, los compuestos de Li que contienen flúor, si se desea en forma de mezclas de dos o más de dichos compuestos, se usan como fuente de cationes de Li. Es posible aplicar compuestos que contengan únicamente cationes de Li. Por ejemplo, se pueden aplicar compuestos o mezclas de compuestos que contienen cationes de Li y otros cationes de metales alcalinos, preferentemente cationes de K y/o de Cs. A menudo, se usan LiF o fluoroaluminato de litio como fuente de cationes de Li.

El fundente modificado, ya sea obtenido mediante el procedimiento en húmedo o el procedimiento en seco, se puede aplicar principalmente para la soldadura fuerte de la misma forma que el fundente básico. Se puede aplicar como tal, por ejemplo, como fundente seco electrostáticamente o por pulverización de plasma. También se puede aplicar en un procedimiento de fusión en húmedo. Más adelante se proporcionan detalles cuando se explica el aspecto de la presente invención con respecto a un procedimiento de soldadura fuerte en detalle posteriormente.

Tal como se ha mencionado anteriormente, los fundentes modificados mejoran las propiedades anticorrosivas de las piezas soldadas con soldadura fuerte con los mismos. Se reconoce en la técnica que especialmente los fundentes de fluoroaluminato son básicamente no corrosivos para el aluminio o las aleaciones de aluminio. Sin embargo, en determinadas circunstancias (un contacto largo con agua, especialmente agua estacionaria, o líquidos acuosos tales como líquido refrigerante (agua de refrigeración)), parece tener lugar una corrosión. Esta se puede reconocer por un precipitado blanco (que se supone que es hidróxido de aluminio) que se puede encontrar en el agua o el líquido acuoso.

Por lo tanto, los fundentes modificados se aplican para mejorar la resistencia de las piezas de aluminio que, después de la soldadura fuerte, se someten a una etapa adicional en la que están en contacto con agua, o composiciones acuosas, especialmente agua estacionaria tal como agua de lluvia o agua de refrigeración, durante un período de tiempo prolongado. Esto produce a menudo la lixiviación de fluoruros. La expresión "períodos de tiempo prolongados" designa un período de contacto que dura al menos un día, preferentemente al menos 2 días. La expresión "período de tiempo prolongado" no tiene un límite superior específico. Puede durar una semana o más. En el caso de líquido refrigerante que contiene agua, por ejemplo, el contacto entre el líquido y el aluminio puede durar años, por ejemplo un periodo igual o inferior a 1 año, igual o inferior a 2 años e incluso igual o inferior a 5 años.

En la presente invención, se usa la expresión "provocada por iones fluoruro". La razón es que la mayor influencia corrosiva se asigna al ion fluoruro. Se considera posible que otras especies que se originan a partir de la disolución del residuo de fundente puedan tener propiedades corrosivas. Por lo tanto, la expresión "provocada por iones fluoruro" no excluye la posibilidad de que la corrosión sea provocada por otras especies presentes en el agua o en la solución acuosa o por otros mecanismos químicos.

El término "agua" incluye agua de fuentes naturales, por ejemplo el agua de lluvia, el agua formada como rocío y el agua formada después de que la nieve se derrite. Incluye fuentes de agua artificiales, por ejemplo agua del grifo. El término "agua" también pretende incluir composiciones acuosas. La expresión "composiciones acuosas" en su sentido más amplio incluye cualquier composición que contenga agua y al menos un componente adicional, por ejemplo una sal inorgánica u orgánica, y a menudo, componentes líquidos, por ejemplo, un líquido orgánico, por ejemplo un alcohol monobásico o dibásico, y entra en contacto con piezas de aluminio soldadas con soldadura fuerte. Incluye, por ejemplo, un líquido de refrigeración que, además del agua, generalmente también contiene compuestos anticongelantes, especialmente glicol, y aditivos, por ejemplo, anticorrosivos o colorantes, tales como los que se utilizan en refrigeradores para equipos de refrigeración estacionarios o intercambiadores de calor estacionarios o en agua de refrigeración para vehículos. Preferentemente, el término "agua" denota agua de lluvia; agua formada a partir de nieve o rocío; y la expresión "composiciones acuosas" denota preferentemente agua de refrigeración en motores de combustión.

En una forma de realización de este aspecto de la invención, las piezas de aluminio que se hacen más resistentes a la corrosión aplicando un fundente modificado de Li^+ se tratan posteriormente mediante un tratamiento térmico con oxígeno u oxígeno contenido en el aire o en gases inertes, por ejemplo en mezclas que contienen oxígeno y argón y/o nitrógeno, después de la soldadura fuerte. Se ha observado que el flúor lixiviado de los residuos de fundente después de periodos de tiempo de contacto prolongados de las piezas de aluminio con agua tiene un efecto menos corrosivo sobre las piezas soldadas con soldadura fuerte en comparación con las piezas soldadas con soldadura fuerte sin tratamiento térmico en aire o dichos gases que contienen oxígeno.

En esta forma de realización, las piezas soldadas con soldadura fuerte se someten a un tratamiento térmico en una atmósfera que contiene oxígeno. Preferentemente, la temperatura durante el tratamiento térmico es igual o superior a 400 ºC. Preferentemente, es igual o inferior a 530 ºC. Si se desea, la temperatura puede ser más alta. Una atmósfera que contiene oxígeno preferida es el aire.

La duración del tratamiento térmico es preferentemente igual o superior a 10 segundos, de forma especialmente preferida igual o superior a 30 segundos. Es preferentemente igual o inferior a 1 hora, especialmente igual o inferior a 15 minutos.

Por el documento EP-A-0 034706 se conoce ya un tratamiento térmico oxidante para mejorar la resistencia a la corrosión. Sin embargo, no queda claro a partir de la descripción de dicha solicitud EP con respecto a qué tipo de corrosión o corrosión causada por qué agente corrosivo podrían estar protegidas las piezas de aluminio tratadas. Una referencia a los ejemplos indica que la protección está diseñada contra la corrosión causada por el agua salada. Dicha solicitud EP no aborda los problemas causados por los iones fluoruro que se lixivian desde el fundente después de entrar en contacto con agua durante un período prolongado, por ejemplo, durante un día o más.

Según otra forma de realización, no se realiza ningún tratamiento adicional de las piezas en oxígeno o en una atmósfera que contiene oxígeno. Preferentemente, el uso del fundente modificado de la invención es el único tratamiento anticorrosivo de las piezas soldadas con soldadura fuerte.

En una forma de realización preferida, el término "agua" y la expresión "composición acuosa" en el marco de la presente invención no incluyen agua salada, especialmente agua salada según la ensayo AST-GM43 SWAT.

El fundente modificado se puede utilizar para la soldadura fuerte de la misma forma conocida por el experto con respecto a los fundentes básicos. Los fundentes modificados mencionados anteriormente pueden utilizarse, por ejemplo, por sí mismos como polvo seco, opcionalmente junto con aditivos, por ejemplo, mediante aplicación electrostática. Los fundentes modificados mencionados anteriormente pueden aplicarse, por ejemplo, a las piezas de aluminio en un procedimiento en húmedo, opcionalmente junto con aditivos. A continuación, se describen con más detalle aditivos adecuados.

Hay dos categorías principales de aditivos: los aditivos de soldadura fuerte que mejoran o modifican la unión entre las partes soldadas con soldadura fuerte, por ejemplo mejoran la soldadura fuerte de las aleaciones de Al-Mg o mejoran en general las propiedades superficiales de la unión, y los aditivos fundentes que modifican o mejoran el modo en que se funden las piezas que se van a unir. Los aditivos útiles se explicarán a continuación en detalle.

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

En una forma de realización, el fundente modificado contiene además al menos un agente compatibilizante de magnesio seleccionado del grupo que consiste en fluoroaluminatos de cesio, fluorozincatos de cesio y fluorozincatos de potasio. Dicho fundente también es adecuado para soldar con soldadura fuerte aleaciones de aluminio con un contenido de magnesio igual o superior al 0,5% en peso. El contenido del agente compatibilizante de magnesio es preferentemente igual o superior al 0,5% en peso del fundente, es decir, de la suma de fluoroaluminato de potasio, fluoroaluminato de litio y el agente compatibilizante de magnesio. Preferentemente, es igual o inferior al 20% en peso del fundente. Una divulgación adicional se refiere al contenido del agente compatibilizante de magnesio para que sea ventajosamente igual o superior al 0,5% en peso del fundente, es decir, de la suma de LiF y el agente compatibilizante de magnesio.

El fundente puede modificarse adicionalmente mediante 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 tal como se describen en la publicación de solicitud de patente de Estados Unidos Nº 2007-0277908. Estos aditivos pueden estar contenidos preferentemente en una cantidad igual o inferior al 3% en peso del peso en seco total del fundente.

El fundente también puede comprender metal (material de carga) para la soldadura fuerte, por ejemplo aleaciones de Al-Si, o precursores de metales de soldadura fuerte, por ejemplo, silicio, cobre o germanio tal como se describen en la patente de Estados Unidos Nº 51000486. Los precursores de metal de soldadura fuerte, si están presentes en el fundente, están contenidos preferentemente en una cantidad del 2 al 30% en peso del fundente total.

Otro fundente adecuado para la soldadura fuerte de aluminio contiene fluorozincato de potasio, el compuesto que contiene el catión de Li y, opcionalmente, Si. También en este caso, si está contenido, el Si está presente preferentemente en una cantidad del 2 al 30% en peso del fundente total.

Si se desea, se pueden seleccionar fundentes con tamaños de partícula específicos para procedimientos específicos de aplicación. Por ejemplo, las partículas que incluyen cualquier aditivo de soldadura fuerte pueden tener la distribución del tamaño de partícula que se describe en el documento US-A 6.733.598 y son especialmente adecuadas para la aplicación según el procedimiento en seco, por ejemplo mediante energía electrostática.

Las partículas del fundente pueden ser de una naturaleza más gruesa que las partículas más finas divulgadas en dicho documento US 6.733.598. Dichos fundentes más gruesos son muy adecuados para la aplicación en forma de

una composición de fundente que incluye el fundente dispersado en un disolvente; se pueden aplicar, por ejemplo, con brocha, mediante impresión o por pulverización sobre las piezas.

El fundente, que incluye opcionalmente la modificación de sales metálicas o agentes compatibilizantes de magnesio, por ejemplo los descritos anteriormente, se puede aplicar como tal, con o sin aditivos, como polvo seco, por ejemplo, electrostáticamente o aplicando un plasma a baja temperatura, tal como se describe en el documento WO 2006/100054. En este proceso de plasma, el polvo de fundente finamente dividido se funde parcialmente mediante un haz de plasma de baja temperatura y se pulveriza sobre la superficie de las piezas de aluminio que van a unir.

El fundente modificado con o sin uno o más de los aditivos de soldadura fuerte mencionados anteriormente también se puede aplicar según el procedimiento húmedo en forma de una composición de fundente. En este caso, la composición de fundente comprende el fundente modificado, que contiene opcionalmente uno o más de dichos aditivos de soldadura fuerte y/o aditivos fundentes.

Una composición de fundente para aplicación en húmedo que contiene el fundente descrito anteriormente es otra forma de realización de la presente invención. A continuación se explicará en detalle esta composición de fundente (y, por lo tanto, también el procedimiento de soldadura fuerte según la presente invención, en el que se puede aplicar la composición de fundente).

La composición de fundente de la presente invención adecuada para el procedimiento de fusión en húmedo contiene el fundente modificado, que incluye opcionalmente uno o más de los aditivos de soldadura fuerte y al menos uno de los aditivos fundentes seleccionados del grupo que consiste en disolventes, aglutinantes, espesantes, estabilizadores de la suspensión, agentes antiespumantes, tensioactivos y agentes tixotrópicos.

En una forma de realización preferida, la composición de fundente contiene el fundente suspendido en el disolvente, especialmente en agua, líquidos orgánicos exentos de agua o líquidos orgánicos acuosos. Los líquidos preferidos son aquellos que presentan un punto de ebullición a presión ambiente (1 bar abs) igual o inferior a 350 ºC. La expresión "suspendido en agua" no excluye que una parte de la composición de fundente esté disuelta en el líquido; este puede ser el caso, especialmente, cuando están contenidos agua o líquidos orgánicos acuosos. Los líquidos que se prefieren son agua desionizada, alcoholes alifáticos monobásicos, dibásicos o tribásicos, especialmente aquellos con 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo metanol, etanol, isopropanol o etilenglicol, o glicol-alquil-éteres, en los que alquilo preferentemente significa alquilo alifático C1 a C4 lineal o ramificado. Ejemplos no limitantes son glicol-moalquil-éteres, por ejemplo 2-metoxietanol o dietilenglicol o glicol-dialquil-éteres, por ejemplo, dimetilglicol (dimetoxietano). Las mezclas que comprenden dos o más de los líquidos también se adaptan muy bien. El isopropanol o mezclas que contienen isopropanol son especialmente adecuados.

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

En una forma de realización especialmente preferida, el fundente está presente en forma de una composición de fundente en la que el fundente se suspende en un líquido que también contiene un aglutinante. Los aglutinantes mejoran, por ejemplo, la adhesión de la mezcla de fundente después de su aplicación a las piezas que se van a soldar con soldadura fuerte. Por lo tanto, el procedimiento de fundente húmedo que utiliza una composición de fundente que comprende fundente, aglutinante y agua, líquido orgánico o líquido orgánico acuoso es una forma de realización preferida del proceso de soldadura fuerte de la presente invención.

Pueden seleccionarse aglutinantes adecuados, por ejemplo, del grupo que consiste en polímeros orgánicos. Dichos polímeros se secan físicamente (es decir, forman un recubrimiento sólido después de eliminar el líquido), o se secan químicamente (pueden formar un recubrimiento sólido, por ejemplo, por medio de la influencia de sustancias químicas, por ejemplo, oxígeno o luz que causa una reticulación de las moléculas), o de las dos formas. Los polímeros adecuados incluyen poliolefinas, por ejemplo cauchos de butilo, poliuretanos, resinas, ftalatos, poliacrilatos, polimetacrilatos, resinas vinílicas, resinas epoxi, nitrocelulosa, poli(acetatos de vinilo) o poli(alcoholes vinílicos). Las composiciones de fundente que contienen agua tales como polímeros líquidos y solubles en agua, por ejemplo, poliuretano o poli(alcohol vinílico) como aglutinante son especialmente adecuadas porque tienen la ventaja de que, durante el proceso de soldadura fuerte, se evapora 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 la suspensión, tensioactivos, especialmente tensioactivos no iónicos, por ejemplo Antarox BL 225, una mezcla de alcoholes etoxilados y propoxilados lineales de C8 a C10, espesantes, por ejemplo metil-butil-éter, agentes tixotrópicos, por ejemplo gelatina o pectinas, o una cera tal como se describe en el documento EP-A 1808264.

El contenido del fundente modificado (incluido el fundente básico, el aditivo que contiene Li y, si está presente, otros aditivos, por ejemplo, material de carga metálico, precursor del material de carga, aditivos, por ejemplo, sales metálicas, que mejoran las propiedades de soldadura fuerte o de superficie) en la composición total (incluido líquido

o líquidos, agentes tixotrópicos, tensioactivos y aglutinantes, si están presentes, generalmente es igual o superior al 0,75% en peso. Preferentemente, es igual o superior al 1% en peso. De forma más preferida, el contenido de fundente en la composición es igual o superior al 5% en peso, de forma muy preferida, igual o superior al 10% en peso de la composición de fundente total.

En general, el contenido del fundente modificado en la composición es igual o inferior al 70% en peso. Preferentemente, es igual o inferior al 50% en peso.

El aglutinante, si está presente, está generalmente contenido en una cantidad igual o superior al 0,1% en peso, preferentemente igual o superior al 1% en peso de la composición de fundente total. El aglutinante, si está presente, está generalmente contenido en una cantidad igual o inferior al 30% en peso, preferentemente igual o inferior al 25% en peso de la composición total.

El agente tixotrópico, si está presente, está generalmente contenido en una cantidad igual o superior al 1% en peso de la composición de fundente total. Generalmente, si está presente, está contenido en una cantidad igual o inferior al 20% en peso, preferentemente igual o inferior al 10% en peso.

El espesante, si está presente, está generalmente contenido en una cantidad igual o superior al 1% en peso, preferentemente igual o superior al 5% en peso de la composición de fundente total. En general, el espesante, si está presente, está contenido en una cantidad igual o inferior al 15% en peso, preferentemente igual o inferior al 10% en peso de la composición total.

Las composiciones de fundente muy adecuadas para aplicaciones en húmedo contienen del 10 al 70% en peso del fundente (incluyendo material de carga metálico, precursor del material de carga, agentes modificadores y anticorrosivos, por ejemplo sales metálicas, que mejoran las propiedades de soldadura fuerte o de superficie), del 1 al 25% en peso de aglutinante, del 0 al 15% en peso de un espesante, del 0 al 10% en peso de un agente tixotrópico y del 0 al 5% en peso de otros aditivos, por ejemplo un tensioactivo o un estabilizante de la suspensión. Preferentemente, el resto hasta el 100% en peso es agua, un disolvente orgánico o un disolvente orgánico acuoso.

En una forma de realización específica, la composición de fundente está exenta de cualquier agua o líquido orgánico acuoso o exento de agua, pero contiene el fundente (y opcionalmente uno o más del material de carga metálico o el precursor del material de carga, agentes modificadores o anticorrosivos que mejoran el proceso de soldadura fuerte o las propiedades del producto soldado con soldadura fuerte u otros aditivos, por ejemplo, los descritos anteriormente) tal como se ha descrito anteriormente, y un polímero orgánico soluble en agua como un aglutinante que está presente en forma de un paquete soluble en agua para el fundente. Por ejemplo, el poli(alcohol vinílico) es muy adecuado como paquete soluble en agua para el fundente tal como se describe en la publicación de solicitud de patente de Estados Unidos Nº 2006/0231162. Dichos paquetes pueden manipularse 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.

El contenido de sal de Li con respecto al K_2AlF_5 presente o formado durante la soldadura fuerte no se ve afectado por los aditivos, con la excepción de K_2SiF_6 que forma K_2AlF_5 durante la soldadura fuerte y, por lo tanto, debe considerarse en el cálculo de la cantidad de sal de Li necesaria.

Si el disolvente es agua o contiene agua y un líquido orgánico, por ejemplo un alcohol, es preferible aplicar sales de Li con una solubilidad reducida en agua, por ejemplo compuestos con una solubilidad de 0,5 g o inferior en agua a 20 ºC; el Li_3AlF_6 también es muy adecuado en este caso. Una divulgación adicional se refiere a la idoneidad de LiF en este caso.

Otro aspecto de la presente invención es la provisión de un proceso para la soldadura fuerte de piezas de aluminio que comprende una etapa en la que el fundente modificado o la composición que contiene el fundente modificado se aplica a una parte de la superficie (incluidas aquellas partes de la superficie que se van a unir durante la soldadura fuerte) o la totalidad de la superficie de las piezas que se van a soldar con soldadura fuerte. Después de fundir, estas piezas se ensamblan y se sueldan con soldadura fuerte, o, alternativamente, las piezas que se van a soldar con soldadura fuerte se ensamblan, después se funden y posteriormente se sueldan con soldadura fuerte. En una alternativa, las partes soldadas con soldadura fuerte se someten a un tratamiento térmico oxidativo después de la soldadura fuerte; en otra alternativa, no se someten a un tratamiento térmico oxidativo.

El fundente se puede aplicar según el procedimiento de fusión en seco descrito anteriormente. Las composiciones de fundente húmedo se pueden aplicar alternativamente a las piezas de aluminio según procedimientos conocidos en la técnica. Por ejemplo, se pueden pulverizar sobre la superficie formando así piezas de aluminio recubiertas; alternativamente pueden aplicarse sumergiendo las piezas de aluminio que se van a recubrir en la composición de fundente; o aplicando con brocha o imprimiendo la composición de fundente sobre las piezas de aluminio que se van a soldar con soldadura fuerte, formando así piezas recubiertas. Debe tenerse en cuenta que el término "aluminio" incluye aleaciones de aluminio, especialmente aleaciones que contienen magnesio. La composición de fundente exenta de líquido que contiene fundente, aglutinante soluble en agua y, opcionalmente, otros aditivos en forma de un

paquete se puede disponer en agua antes de su uso para formar una composición de fundente acuosa que contiene mezcla de fundente suspendida y aglutinante disuelto.

En general, las piezas recubiertas con la composición de fundente húmeda se secan (esto, por supuesto, no es necesario en las piezas recubiertas según el procedimiento en seco, a menos que se apliquen hidratos de fluoroaluminato y se desee eliminar el agua cristalina antes de comenzar el proceso de soldadura fuerte). El secado se puede realizar independientemente de la soldadura fuerte; las piezas secas recubiertas de fundente se pueden almacenar hasta que se suelden con soldadura fuerte. Alternativamente, el secado puede realizarse directamente en el aparato de soldadura fuerte o en un aparato de secado aparte justo antes de la operación de soldadura fuerte.

Un proceso para la soldadura fuerte de piezas fabricadas de aluminio o aleaciones de aluminio en el que al menos una de las piezas que se van a soldar con soldadura fuerte se recubre con el fundente modificado según la invención o una composición de fundente que comprende el fundente modificado y aditivos, y las piezas se calientan a una temperatura suficientemente alta como para soldar con soldadura fuerte las piezas.

Para la soldadura fuerte, las piezas recubiertas que se unen mediante soldadura fuerte se ensamblan (antes o después del secado si se recubren según un proceso en húmedo) y se calientan a de aproximadamente 560 ºC a aproximadamente 610 ºC. Esto se puede realizar en una atmósfera de gas inerte, por ejemplo en una atmósfera de nitrógeno o argón. También es posible soldar al aire libre (soldadura fuerte con soplete).

Se ha descubierto que las piezas de aluminio que se sueldan con el fundente de la invención que contiene fluoroaluminato de litio generalmente son muy resistentes a la corrosión.

Un aspecto adicional de la presente invención se refiere a piezas de aluminio o piezas de aleación de aluminio, recubiertas con el fundente modificado de la presente invención. Estas piezas son preferentemente piezas utilizadas para producir intercambiadores de calor, por ejemplo tubos y aletas, en sistemas de refrigeración o aire acondicionado de automóviles o camiones, o para la producción de aparatos "HVAC". HVAC significa calefacción, ventilación, aire acondicionado: la tecnología de confort ambiental interior.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a piezas ensambladas de aluminio o aleaciones de aluminio soldadas con soldadura fuerte utilizando un fundente o una composición de fundente según la presente invención. Estas piezas son, preferentemente, piezas utilizadas en la transferencia de calor de un medio a otro medio. Preferentemente, estas piezas se utilizan en intercambiadores de calor o sistemas de refrigeración de automóviles y camiones y en aparatos HVAC.

En la solicitud de patente internacional PCT/EP2009/065566 que se presentó por el solicitante anteriormente y que aún no se ha publicado, ya se describen determinadas composiciones de un fundente modificado con Li. En una forma de realización de la invención, fundentes modificados, composiciones, piezas recubiertas respectivas, procesos de soldadura fuerte utilizando los fundentes o composiciones de fundente y piezas soldadas obtenidas tal como se divulgan en dicho documento PCT/EP2009/065566 se rechazan si es legalmente necesario. Por ejemplo, en dicho documento se divulgan las mezclas siguientes: en la tabla 1, un fundente modificado que consiste en el 3% en peso, el 3,7% en peso y el 4% en peso de Li_3AlF_6, siendo el resto hasta el 100% en peso Nocolok®, un fundente modificado que consiste en aproximadamente el 80% en peso de $KAlF_4$ y aproximadamente el 20% en peso de K_2AlF_5; un fundente modificado que consiste en el 66% en peso de $KAlF_4$, el 28% en peso de K_2AlF_5 y el 6% en peso de K_3AlF_6; un fundente modificado que consiste en el 76% en peso de $KAlF_4$, el 19% en peso de K_2AlF_5 y el 5% en peso de Li_3AlF_6; un fundente modificado que consiste en el 66% en peso de $KAlF_4$, el 28% en peso de K_2AlF_5 y el 6% en peso de Li_3AlF_6; un fundente modificado que consiste en el 67% en peso de $KAlF_4$, el 28% en peso de K_2AlF_5 y el 5% en peso de Li_3AlF_6; un fundente modificado que consiste en el 77% en peso de $KAlF_4$, el 19% en peso de K_2AlF_5 y el 4% en peso de Li_3AlF_6; un fundente modificado que comprende fluoroaluminato de potasio, fluoroaluminato de cesio con una relación de K:Cs de 98:2, disponible como Nocolok® Cs de Solvay Fluor GmbH y el 5% en peso de Li_3AlF_6; un fundente modificado que comprende el 5% en peso de Li_3AlF_6, siendo el resto hasta el 100% en peso Nocolok®; un fundente que consiste en 75 partes de $KZnF_3$, 25 partes de polvo de silicio y 5 partes de Li_3AlF_6; un fundente que contiene el 38% en peso de $K_2AlF_5H_2O$, el 57% en peso de $KAlF_4$ y el 5% en peso de Li_3AlF_6; un fundente que contiene el 36,8% en peso de $K_2AlF_5 \cdot H_20$, el 55,2% en peso de $KAlF_4$ y el 8% en peso de Li_3AlF_6; y procesos de soldadura fuerte para algunos de estos fundentes.

Es evidente para el experto a partir de la descripción dada anteriormente que la invención descrita proporciona un fundente modificado que se puede utilizar para la soldadura fuerte de aluminio. Además de la ventaja de hacer que las piezas soldadas con soldadura fuerte sean menos corrosivas en contacto con el agua o las composiciones acuosas, el fundente modificado preformado tiene la ventaja adicional de que se puede aplicar fácilmente. Incluso si se prepara mezclando mecánicamente los componentes, estos son bastante homogéneos, en todo el volumen almacenado. No obstante, si se desea, especialmente en los procesos de aplicación en húmedo, los constituyentes del fundente básico, opcionalmente cualquier aditivo y la sal de Li se pueden aplicar por separado uno de otro. Si se desea, el fundente básico y cualquier otro aditivo, si está presente, se aplica dispersado previamente en el disolvente. Después se añade la sal de Li a esta composición, preferentemente inmediatamente antes de la aplicación de la dispersión a las piezas que se van a soldar con soldadura fuerte. La ventaja de esta forma de

realización es que se puede utilizar cualquier composición de fundente comercialmente disponible, ya sea en forma seca o dispersada ya previamente en agua, un disolvente orgánico o una mezcla de agua y un disolvente orgánico, y sin embargo, se logren los beneficios de sales de Li con vista a hacer las piezas de aluminio soldadas con soldadura fuerte resistentes a la corrosión en contacto con agua o composiciones acuosas. Los disolventes orgánicos adecuados ya se han mencionado anteriormente; son disolventes preferidos etanol, isopropanol y butanol.

En consecuencia, la invención también proporciona un procedimiento para soldar con soldadura fuerte piezas de aluminio en el que un fundente que comprende K_2AlF_5 o que contiene un precursor de K_2AlF_5 que forma K_2AlF_5 durante el proceso de soldadura fuerte para la soldadura fuerte de aluminio, y una sal de litio, según la invención Li_3AlF_6, con baja solubilidad en agua, se dispersan en agua o en una solución acuosa por separado formando una dispersión que contiene el fundente y la sal de litio, después al menos una pieza de aluminio se recubre al menos parcialmente con la dispersión, y se sueldan con soldadura fuerte al menos dos piezas ensambladas. El fundente se selecciona preferentemente de entre fundentes que comprenden o que consisten en $KZnF_3$, K_2AlF_5, $K_2AlF_5 \cdot H_2O$, mezclas de los mismos, y K_2AlF_5 y/o $K_2AlF_5 \cdot H_2O$ mezclado con $KAlF_4$, y de forma especialmente preferida de entre fundentes que comprenden o que consisten en K_2AlF_5, $K_2AlF_5 \cdot H_2O$, mezclas de los mismos, y K_2AlF_5 y/o $K_2AlF_5 \cdot H_2O$ mezclado con $KAlF_4$.

El fundente y la sal de litio se pueden dispersar en forma seca en agua, el disolvente orgánico o la dispersión orgánica acuosa. Se pueden añadir aditivos que se utilizan generalmente en dispersiones de fundente. Los aditivos preferidos se seleccionan de entre aditivos fundentes seleccionados del grupo que consiste en aglutinantes, espesantes, estabilizantes de la suspensión, agentes antiespumantes, agentes tensioactivos y agentes tixotrópicos. Los disolventes, aglutinantes, espesantes y agentes tixotrópicos preferidos se han indicado anteriormente.

Para proporcionar la dispersión utilizada en la presente invención, pueden disponerse agua, el disolvente orgánico o el líquido orgánico acuoso como vehículo en un recipiente con medios de mezclado tales como un agitador, fundente seco y sal de Li seca que se pueden añadir en cualquier orden y dispersarse al mismo tiempo o consecutivamente. Alternativamente, el fundente se puede añadir al vehículo como una composición que comprende aditivos, por ejemplo como una composición que comprende el fundente y al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en aglutinantes, espesantes, estabilizantes de la suspensión, agentes antiespumantes, agentes tensioactivos y agentes tixotrópicos que después se añaden al vehículo. Si se desea, la propia composición de fundente puede constituir una dispersión en un disolvente. La sal de Li se puede añadir en forma seca o en forma de una dispersión en un disolvente. Según otra alternativa más, el fundente se proporciona en forma de una dispersión, y la sal de Li se añade a esta dispersión. La dispersión se aplica a las piezas de cualquier forma deseada, por ejemplo aplicándola con brocha a las piezas, mediante inmersión de las piezas o pulverizándola sobre las piezas.

La cantidad de sal de litio añadida es tal que el contenido de Li^+ en la dispersión, basado en el peso en seco de la dispersión, es igual o superior al 0,1% en peso, e igual o inferior al 4,6% en peso.

También en la presente invención, debido a su baja solubilidad en agua, Li_3AlF_6 es la sal de Li, especialmente cuando se aplican composiciones de fundente acuosas o composiciones de fundente dispersadas en una mezcla de agua y disolvente orgánico como vehículo. Una divulgación adicional se refiere a la idoneidad de LiF en este caso.

Según el peso en seco de la dispersión, el contenido del 0,1% en peso de Li^+ corresponde a un contenido de aproximadamente el 1% en peso (exactamente: 0,77% en peso) de Li_3AlF_6. Preferentemente, el contenido de Li^+ en el fundente modificado es igual o superior al 0,13% en peso. También se describe un contenido del 0,37% en peso de LiF.

El contenido de Li^+ puede ser muy alto. En general, el contenido de Li^+ en el fundente modificado es igual o inferior al 4,6% en peso. Esto corresponde a un contenido de aproximadamente el 36% en peso de $Li._3AlF_6$ en la dispersión preparada. También se describe un contenido del 17,5% en peso de LiF. El resto del 64% en peso en base seca está constituido por el fundente básico. Preferentemente, el contenido de Li^+ es igual o inferior al 1,3% en peso. Esto corresponde a un contenido de aproximadamente el 10% en peso de Li_3AlF_6, sobre una base seca, en el fundente. También se divulga un contenido de aproximadamente el 5% en peso de LiF. De forma más preferida, el contenido de Li^+ es inferior al 1,3% en peso. De la forma más preferentemente, el contenido de Li^+ en la dispersión en peso en seco es igual o inferior al 1,16% en peso. Esto corresponde a un contenido de aproximadamente el 9% en peso de Li_3AlF_6. También se divulga un contenido correspondiente de aproximadamente 4,3 de LiF.

En una divulgación preferida, el contenido de sal de Li en la dispersión es tal que la relación molar de la sal de Li y K_2AlF_5 presente en el fundente o formado a partir del precursor es de 0,8:1 a 1,2:1 para sales de Li de tipo LiA, de 0,4:1 a 0,6:1 para sales de Li de tipo Li_2B y de 0,25:1 a 0,4:1 para sales de Li de tipo Li_3C. Los intervalos preferidos son de 0,9:1 a 1,1:1 para sales de Li de tipo LiA, de 0,5:1 a 0,55:1 para sales de Li de tipo Li_2B y de 0,3:1 a 0,36:1 para sales de Li de tipo Li_3C. La expresión "sal de Li de tipo LiA" denota sales de Li con un anión monovalente A-, por ejemplo LiF, LiCl o acetato de Li. La expresión "sal de Li de tipo Li_2B" denota sales de Li con un anión bivalente B^{2-}, por ejemplo Li_2SO_4, Li_2CO_3 u oxalato de litio. El término "sales de Li de tipo Li_3C "denota sales de Li con anión trivalente C^{3-}. Según la invención, el compuesto Li_3AlF_6 puede explicarse mediante la ecuación de reacción que es 4 $K_2AlF_5 + Li_3AlF_6 \rightarrow 2\ KAlF_4$ y 3 K_2LiAlF_6.

En consecuencia, en la dispersión, la relación molar preferida entre Li_3AlF_6 y K_2AlF_5 presente en el fundente o formado durante la soldadura fuerte, es de 0,2:1 a 0,3:1, y preferentemente es de 0,22:1 a 0,28:1.

Una relación molar especialmente preferida entre la sal de Li y K_2AlF_5 presente o formado es, según la invención, de 0,25:1 a 0,275:1 para Li_3AlF_6. Una divulgación adicional incluye relaciones molares ventajosas entre la sal de Li y K_2AlF_5 presente o formado que son de 1:1 a 1,1:1 para sales de Li de tipo LiA, de 0,5:1 a 0,55:1 para sales de Li de tipo Li_2B y de 0,33:1 a 0,36:1 para sales de Li de tipo Li_3C. Preferentemente, el contenido de K_3AlF_6 en el fundente básico es preferentemente igual o inferior al 2% en peso, de forma más preferida igual o inferior al 1% en peso, incluido el 0% en peso. Este contenido se calcula para la dispersión en peso en seco. En consecuencia, el contenido de K_3AlF_6 en el fundente modificado es de una magnitud comparable; de hecho, es ligeramente inferior porque la sal de Li se incluye en el fundente modificado. A menudo, el contenido de K_3AlF_6 en el fundente modificado es preferentemente igual o inferior al 1,99% en peso e incluso igual o inferior al 1,82% en peso, dependiendo de la cantidad de sal de Li añadida.

Las tablas 1, 2 y 3 ayudan al experto a comprender esta invención y la divulgación adicional, y a darse cuenta de la cantidad de sal de Li que deberá añadir, según las columnas que indican la cantidad de sal de Li que se va a añadir. Debe indicarse, sin embargo, que para la presente invención, los intervalos de las tablas 1, 2 y 3 se refieren a formas de realización divulgadas preferidas o ventajosas.

Preferentemente, se añaden de 16,2 g a 24,3 g de Li_3AlF_6 por 100 g de K_2AlF_5, y de forma especialmente preferente, de 18,2 g a 22,3 g de Li_3AlF_6 por 100 g de K_2AlF_5. La divulgación ventajosa incluye que se añaden de 10,5 g a 15,5 g de LiF por 100 g de K_2AlF_5, y de forma especialmente ventajosamente, de 11,7 g a 14,3 g de LiF por 100 g de K_2AlF_5.

Si el fundente según la invención contiene $KZnF_3$, preferentemente se añaden de 6,5 g a 10 g de Li_3AlF_6 por 100 g de $KZnF_3$, y de forma especialmente preferida de 7,3 g a 9,2 g de Li_3AlF_6 por 100 g de $KZnF_3$. Un fundente divulgado ventajoso contiene $KZnF_3$, al que preferentemente se añaden de 4,3 g a 6,5 g de LiF por 100 g de $KZnF_3$, y de forma especialmente preferida al que se añaden de 4,8 g a 6 g de LiF por 100 g de $KZnF_3$.

Por lo tanto, si así lo desea, el experto podría aplicar más o menos sal de Li que lo que se indica en los intervalos anteriores. Pero si la relación es más baja, el efecto anticorrosivo puede ser menor que el deseado; si la cantidad es mayor, la sal de Li podría desperdiciarse.

Por ejemplo, para realizar el proceso de soldadura fuerte según la presente invención, el vehículo, por ejemplo agua, un disolvente orgánico, por ejemplo, isopropanol, o una mezcla de ambos se dispone en un dispositivo de mezcla que comprende un agitador. El fundente, por ejemplo un fundente que consiste en el 80% en peso de $KAlF_4$ y el 20% en peso de K_2AlF_5, se añade al vehículo. Opcionalmente, la composición resultante puede agitarse. Después, o alternativamente, antes de la adición del fundente, se añade una sal de Li, según la invención. Li_3AlF_6 en una cantidad de 4 g por 100 g del fundente. Una divulgación adicional se refiere a la adición de LiF en una cantidad de 2,5 g por 100 g del fundente. La composición resultante se agita, y después de lograr un grado deseado de homogeneización de la dispersión resultante, la dispersión se puede aplicar para la fusión, por ejemplo pulverizándola sobre las piezas que se van a soldar con soldadura fuerte. Después, las piezas se sueldan con soldadura fuerte de forma convencional, por ejemplo en un proceso CAB (proceso de soldadura fuerte en atmósfera controlada). El metal de soldadura fuerte que se necesita para formar una aleación con las piezas de aluminio puede estar presente como revestimiento sobre las piezas.

Alternativamente, se puede aplicar una composición de fundente que comprende un aglutinante, por ejemplo un aglutinante de poliacrilato o un aglutinante de poliuretano, y el fundente que consiste en el 80% en peso de $KAlF_4$ y el 20% en peso de K_2AlF_5 dispersado en agua. La cantidad de fundente en la composición es, por ejemplo, del 30% en peso. La dispersión se dispone en un dispositivo de mezclado que contiene un agitador. Se añade Li_3AlF_6 a la dispersión agitada en una cantidad de, por ejemplo, 4 g de Li_3AlF_6 por 100 g del fundente contenido en la dispersión. Una divulgación adicional se refiere a la adición de 2,5 g de LiF por 100 g del fundente contenido en la dispersión a la dispersión agitada.

En otra alternativa más, una composición que comprende un fundente que consiste en el 80% en peso de $KAlF_4$ y el 20% en peso de K_2AlF_5 y un aglutinante, por ejemplo, un poliacrilato o un poliuretano, se añade, opcionalmente con agitación, a un vehículo, por ejemplo agua, en un dispositivo mezclador. Después o antes de ello, se añade Li_3AlF_6 a la dispersión agitada en una cantidad de, por ejemplo, 4 g de Li_3AlF_6 por 100 g del fundente contenido en la composición. Una divulgación adicional se refiere a la adición de 2,5 g de LiF por 100 g del fundente contenido en la dispersión a la dispersión agitada antes o después. La dispersión formada se agita hasta que se alcanza el grado de homogeneidad deseado. La soldadura fuerte de piezas de aluminio se realiza tal como se ha descrito anteriormente.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a piezas de aluminio soldadas con soldadura fuerte producidas mediante la soldadura fuerte de piezas de aluminio utilizando el fundente modificado de la presente invención. Las piezas soldadas con soldadura fuerte presentan un contenido significativo de cationes de Li en el residuo de

soldadura fuerte y muestran una baja corrosividad cuando entran en contacto con agua o agua de refrigeración durante períodos de tiempo prolongados.

Los siguientes ejemplos tienen la intención de explicar la invención aún más sin pretender limitarla.

Ejemplos

Procedimiento general del procedimiento en seco: el fundente básico se mezcla con el compuesto que contiene Li^+ y cualquier otro aditivo deseado.

Procedimiento general del procedimiento en húmedo: el fundente se prepara mediante su precipitación en agua a partir de materiales de partida que comprenden potasio, litio, aluminio y flúor y, opcionalmente, otros compuestos, por ejemplo compuestos de cesio.

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

1.1. Preparación del fundente

Se mezcla $KZnF_3$ (disponible como Nocolok® Zn Flux de Solvay Fluor GmbH, Hannover, Alemania) con Li_3AlF_6. Por 100 g del fundente, se añaden 9 g de Li_3AlF_6 para obtener un fundente modificado que contiene 8,3 g de la sal de Li.

1.2. Uso del fundente para soldadura fuerte

El fundente modificado del ejemplo 1.1 se mezcla con agua como disolvente y poliuretano soluble en agua como aglutinante, de forma que el contenido de fundente modificado en la dispersión sea de aproximadamente el 25% en peso, la dispersión resultante se pulveriza sobre tubos de aluminio revestidos con un metal de soldadura fuerte. Después se secan los tubos y se obtienen los tubos recubiertos con el fundente. Después, los tubos se ensamblan con aletas de aluminio y se sueldan con soldadura fuerte de una forma conocida calentándolos hasta 600 ºC, preferentemente en atmósfera de gas inerte en un horno.

1.3. Adición por separado del fundente básico y la sal de litio (ejemplo comparativo)

Se añade $KZnF_3$ (disponible como Nocolok® Zn Flux de Solvay Fluor GmbH, Hannover, Alemania) con agitación a agua en un tanque provisto de un agitador. Con agitación, se añaden aglutinante de poliuretano y LiF al agua que contiene el fundente básico. Por 100 g del fundente, se añaden 5,5 g de LiF para obtener una composición que contiene 5,2 g de la sal de Li.

1.4. Uso del fundente para soldadura fuerte

La composición del ejemplo 1.3 se pulveriza sobre tubos de aluminio revestidos con un metal de soldadura fuerte. Después se secan los tubos y se obtienen los tubos recubiertos con el fundente. Posteriormente, los tubos se ensamblan con aletas de aluminio y se sueldan con soldadura fuerte de una forma conocida calentándolos hasta 600 ºC, preferentemente en atmósfera de gas inerte en un horno.

1.5 Ensayo de corrosión

Durante la soldadura fuerte, se deposita un recubrimiento de Zn en los tubos. Este recubrimiento de Zn tiene una resistencia comparativamente baja contra la corrosión.

Ejemplo 2: Fundente de fluoroaluminato de potasio/Si como fundente básico

2.1. Preparación del fundente modificado

Se mezcla fluoroaluminato de potasio que contiene polvo de Si como precursor de metal de soldadura fuerte (disponible como Nocolok® Sil con un contenido del 33% en peso de Si de Solvay Fluor GmbH, Hannover, Alemania) en el que la relación en peso entre $KAlF_4$ y K_2AlF_5 es de 4:1 con 4 g de Li_3AlF_6 por 100 g del fundente de fluoroaluminato de potasio para obtener un fundente modificado que contiene el 3,8% en peso de Li_3AlF_6.

2.2. Aplicación del fundente modificado

La composición del ejemplo 2.1 se dispersa en una dispersión de poliuretano en agua (contenido de poliuretano de aproximadamente el 2% en peso de la suma de agua y poliuretano) se pulveriza sobre tubos de aluminio revestidos con un metal de soldadura fuerte. A continuación, los tubos se secan y se obtiene tubos recubiertos con el fundente modificado y aglutinantes. Después, los tubos se ensamblan con aletas de aluminio y se sueldan con soldadura fuerte de una forma conocida calentándolos hasta 600 ºC, preferentemente en atmósfera de gas inerte en un horno.

Ejemplo 3: Fundente que contiene cesio como fundente básico

3.1. Preparación de la composición de fundente

Fundente de fluoroaluminato de potasio que contiene fluoroaluminato de cesio, disponible de Solvay Fluor GmbH, Hannover, Alemania con la denominación Nocolok® Cs flux, con una relación atómica de K:Cs = 98:2, siendo la relación de peso de $KAlF_4$ y K_2AlF_5 de 4:1, se mezcla con 4,6 g de Li_3AlF_6 para obtener un fundente que contiene 4,4 g de la sal de Li. Se añade agua y un aglutinante de poliuretano de forma que el contenido de fundente modificado en la dispersión sea de aproximadamente el 25% en peso.

3.2. Soldadura fuerte con la composición de fundente

Se sumergen piezas de una aleación de aluminio con el 0,5% en peso de magnesio en la dispersión del ejemplo 3.1 y se sueldan con soldadura fuerte a una temperatura de aproximadamente 600 ºC.

Ejemplo 4: Fundente basado en fluoroaluminato de potasio para fusión en seco

Se utiliza un fundente de fluoroaluminato de potasio para fusión en seco con una distribución de tamaño de partícula dentro de las curvas de la figura 11 o tal como se indica en la tabla B del documento US-A 6.733.598. El fundente está disponible con la denominación comercial Nocolok® Dryflux de Solvay Fluor GmbH, Alemania.

4.1. Fundente para soldadura fuerte de aluminio sin soldante

El fundente seco de fluoroaluminato de potasio se mezcla con polvo de Si y Li_3AlF_6 de tal forma que el contenido de Si en el fundente total sea de aproximadamente el 30% en peso; por 100 g de fluoroaluminato de potasio, se añaden 4,4 g de Li_3AlF_6. El fundente modificado se aplica mediante un sistema de pulverización electrostática a tubos de aluminio que, después del recubrimiento, se sueldan con soldadura fuerte de una forma conocida.

4.2. Fundente para soldadura fuerte sin soldante de piezas de aluminio con mayor contenido de Mg

El fundente del ejemplo 4.1 se mezcla con tetrafluoroaluminato de cesio de forma tal que en la mezcla de fundente resultante la relación atómica de K:Cs sea de aproximadamente 98:2. El fundente resultante se aplica después a tubos sin revestimiento fabricados de una aleación de aluminio que contiene aproximadamente el 0,3% en peso de magnesio. La soldadura fuerte de los tubos recubiertos se realiza de una forma conocida ensamblando las piezas y calentándolas hasta aproximadamente 600 ºC.

Ejemplo 5: Fundente con alto contenido de $K_2AlF_5 \cdot H20$

5.1. Preparación del fundente básico

Se produce un fundente de fluoroaluminato de potasio tal como se describe en el ejemplo 19 de la patente de Estados Unidos Nº 4.579.605. Se hicieron reaccionar ácido fluorhídrico con el 40% en peso de HF, lejía de potasio con un contenido del 25% en peso de KOH y $Al(OH)_3$ en una relación molar de materias primas de Al:F:K = 1:4:1,5. El $Al(OH)_3$ se añade al ácido fluorhídrico y se disuelve en el mismo. Después se añade la lejía de potasio. La mezcla de reacción se mantiene a 60 ºC. La composición de fundente básica resultante contiene un 40% en peso de $K_2AlF_5 \cdot H_2O$ y el 60% en peso de $KAlF_4$.

5.2. Fundente modificado que comprende el 7% en peso de Li_3AlF_6

Se mezclan bien 250 g del fundente básico del ejemplo 5.1 y aproximadamente 19 g de Li_3AlF_6. El fundente resultante contiene el 37% en peso de $K_2AlF_5 \cdot H_2O$, el 56% en peso de $KAlF_4$ y el 7% en peso de Li_3AlF_6.

Ejemplo 6: Fundente con alto contenido de K_2AlF_5 deshidratado

6.1. Preparación de K_2AlF_5 deshidratado

Se produce una composición que comprende el 98,5% en peso de $K_2AlF_5 \cdot H_2O$ y el 1,5% en peso de $KAlF_4$ tal como se describe en el ejemplo 7 de la patente de Estados Unidos Nº 4.579.605 mediante disolución de $Al(OH)_3$ en ácido fluorhídrico que contiene el 20% en peso de HF y haciendo reaccionar el ácido fluoroaluminio resultante con lejía de potasio con un contenido del 25% en peso de KOH (relación molar de Al:F:K = 1:4:1) a 30 ºC. El producto bruto resultante se seca en un secador a 570 ºC, el tiempo de residencia es de 0,5 segundos. El producto resultante es K_2AlF_5 irreversiblemente deshidratado que contienen cantidades mínimas de $KAlF_4$.

6.2 Preparación del fundente básico

100 g de fundente Nocolok® (disponible de Solvay Fluor GmbH) que comprende aproximadamente el 20% en peso de K_2AlF_5, siendo el resto hasta el 100% $KAlF_4$, se mezclan con 19 g de K_2AlF_5 deshidratado del ejemplo 6.1. El fundente básico resultante contiene aproximadamente el 32,5% en peso de K_2AlF_5 y el 67,5% en peso de $KAlF_4$.

6.3. Preparación de un fundente modificado que comprende K_2AlF_5

Se mezclan bien 100 g del fundente básico del ejemplo 6.2 y 6,4 g de Li_3AlF_6. El fundente resultante contiene el 6% en peso de Li_3AlF_6, aproximadamente el 30,5% en peso de K_2AlF_5 y el 63,5% en peso de KAlF.

Ejemplo 7: Soldadura fuerte con fundentes con alto contenido en K_2AlF_5

7.1. Soldadura fuerte con el fundente del ejemplo 5.2

Se montan secciones de intercambiadores de calor con unas dimensiones de aproximadamente 10 cm x 10 cm que consisten típicamente en tubos y aletas. El fundente del ejemplo 5.2 se aplica sobre las secciones sumergiéndolas en una suspensión fabricada de fundente modificado seco en polvo e isopropanol (aproximadamente el 25% en peso del fundente modificado en la dispersión). Los especímenes se pesan antes y después de cargar el fundente (después del secado) y así, al conocerse la superficie, se calcula la carga de fundente. El valor medio de la carga de fundente asciende a aproximadamente 6 g/m^2.

Las muestras se sueldan con soldadura fuerte utilizando un ciclo de soldadura fuerte CAB (soldadura en atmósfera controlada) en un horno técnico en atmósfera de nitrógeno. El ensamblaje soldado con soldadura fuerte resultante tiene una resistencia mejorada contra la corrosión.

Ejemplo 8: Fundente que contiene Li con fundente básico de bajo punto de fusión

El fundente básico aplicado es Nocolok® LM (en el que LM significa Low Melting (de bajo punto de fusión)). Este fundente está disponible de Solvay Fluor GmbH, Hannover, Alemania. El fundente básico contenía alrededor del 40% de K_2AlF_5 en peso (calculado en base al LOH del agua cristalina de $K_2AlF_5 \cdot H_2O$).

Fundente modificado: se mezclan 11 partes del fundente básico mecánicamente con 1 parte de Li_3AlF_6. Se sueldan con soldadura fuerte especímenes de ángulo en cupón (*angle-on-coupon)* (2,5 x 2,5 cm^2) con cargas de fundente de 8 g/m^2 utilizando el fundente modificado.

Las muestras soldadas con soldadura fuerte se disponen en 20 ml de agua desionizada (ensayos de empapamiento).

Después de 15 días de inmersión (los recipientes se abrieron casi a diario para asegurar el intercambio de oxígeno), se encontró que la fase acuosa del ensamblaje soldado con soldadura fuerte con fundente modificado se mantiene transparente. Las muestras soldadas con soldadura fuerte con Nocolok®LM común muestran una turbidez de material precipitado que indica corrosión.

Ejemplo 9: Preparación de la dispersión de fundente modificada *in situ* (ejemplo comparativo)

En agua con agitación, se proporciona un aglutinante y LiF. A la dispersión agitada se añade un fundente que consiste en $KAlF_4$ y K_2AlF_5 en el que la relación en peso de $KAlF_4$ y K_2AlF_5 es de 4:1. Este fundente está disponible como Nocolok®Flux de Solvay Fluor GmbH, Hannover, Alemania. El fundente se añade en una cantidad de 100 g por 2,5 g de LiF.

La dispersión resultante se pulveriza sobre piezas de aluminio. Después, las piezas se ensamblan, se disponen en un horno de soldadura fuerte, se calientan a aproximadamente 610 ºC y se sueldan con soldadura fuerte de esta forma.

Ejemplo 10: Preparación de la dispersión de fundente modificada *in situ* con alto contenido de LiF (ejemplo comparativo)

Se repite el ejemplo 9. Esta vez, se añaden 30 g del fundente por 2,5 g de LiF. En consecuencia, la concentración de LiF en la dispersión es mucho mayor que en el ejemplo 10. Las piezas se sueldan con soldadura fuerte, pero algo de LiF no reaccionado permanece en el residuo de soldadura fuerte.

Ejemplo 11: Ensayos de empapamiento

Piezas soldadas utilizando un fundente modificado que consiste en $KAlF_4$ (77,6 % en peso), K_2AlF_5 (19,4 % en peso) y Li_3AlF_6 (3 % en peso) se ponen en contacto con agua durante 10 días. Aparentemente, una parte del residuo del fundente de soldadura fuerte se lixivia y forma un precipitado. El análisis de líquido y el precipitado de las muestras soldadas con el fundente modificado con Li y con Nocolok®, un fundente que consiste en aproximadamente el 80%

en peso de $KAlF_4$ y aproximadamente el 20% en peso de K_2AlF_5, revelará que la cantidad de F^- lixiviado es 5 veces superior o incluso más para la muestra soldada con soldadura fuerte con Nocolok®, la cantidad de K^+ es significativamente mayor (en el rango del 100% o incluso superior) y el contenido de Al^{3+} es aproximadamente 6 veces superior o incluso más. Si el fundente se aplica en un proceso en húmedo (sumergiendo las piezas de aluminio que se van a unir en una suspensión del fundente en isopropanol), el efecto es aún más visible que si los fundentes se aplican como polvo seco. Es especialmente significativo que para el fundente modificado no se encuentra Zn^{2+}, mientras que en el caso de Nocolok® se pueden identificar cationes de Zn en el intervalo de ppm más bajo.

REIVINDICACIONES

1. Un fundente modificado para la soldadura fuerte de aluminio que contiene un fundente básico que comprende K_2AlF_5 o un precursor del mismo que forma K_2AlF_5 durante la soldadura fuerte, seleccionado del grupo que consiste en fluorozincatos de potasio y K_2SiF_6, y Li_3AlF_6 en una cantidad que corresponde a del 80% al 120% de la cantidad que se necesita estequiométricamente para convertir todos los K_2AlF_5 en K_2LiAlF_6 durante la soldadura fuerte, conteniendo el fundente modificado una cantidad igual o inferior al 2% en peso de K_3AlF_6 y siendo la relación molar entre Li_3AlF_6 y K_2AlF_5 presente en el fundente o formado a partir del precursor durante la soldadura fuerte de 0,2:1 a 0,3:1.

2. El fundente modificado de la reivindicación 1, en el que el fundente básico se selecciona del grupo que consiste en K_2AlF_5, $K_2AlF_5 \cdot H_2O$, mezclas de los mismos, mezclas de $KAlF_4$ y K_2AlF_5, fundentes que comprenden $KAlF_4$ y K_2AlF_5 que comprenden cationes de cesio, K_2SiF_6, y mezclas de los mismos.

3. El fundente modificado de la reivindicación 1, que comprende K_2AlF_5 y que comprende de 16,2 g a 24,3 g de Li_3AlF_6 por 100 g de K_2AlF_5.

4. El fundente modificado de la reivindicación 3, que comprende de 18,2 g a 22,3 g de $Li._3AlF_6$ por 100 g de K_2AlF_5.

5. Una composición de fundente que comprende un fundente modificado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 y al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en silicio, disolventes, aglutinantes, espesantes, estabilizantes de la suspensión, agentes antiespumantes, tensioactivos y agentes tixotrópicos.

6. Piezas de aluminio para soldadura fuerte, recubiertas al menos parcialmente con un fundente según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 o una composición de fundente según la reivindicación 5.

7. Un proceso para la soldadura fuerte de piezas fabricadas de aluminio o aleaciones de aluminio en el que al menos una de las piezas que se van a soldar con soldadura fuerte se recubren con un fundente modificado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 o una composición de fundente según la reivindicación 5 y las piezas se calientan a una temperatura lo suficientemente elevada como para soldar con soldadura fuerte las piezas.

8. Piezas de aluminio soldadas con soldadura fuerte, que se obtienen soldándolas con soldadura fuerte utilizando un fundente según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 o una composición de fundente según la reivindicación 5.

9. Un procedimiento para la soldadura fuerte de piezas de aluminio en el que un fundente que comprende K_2AlF_5 o que contiene un precursor de K_2AlF_5 que forma K_2AlF_5 durante el proceso de soldadura fuerte para la soldadura fuerte de aluminio y Li_3AlF_6, en el que la cantidad de Li_3AlF_6 es tal que el contenido de Li^+ en la dispersión, basado en el peso en seco, es igual o superior al 0,1% en peso, e igual o inferior al 4,6% en peso, se dispersa en un vehículo seleccionado de entre agua y mezclas de agua y un disolvente orgánico de forma separada entre sí formando una dispersión que contiene el fundente y Li_3AlF_6, al menos una pieza se recubre al menos parcialmente con la dispersión y se suelda con soldadura fuerte.

10. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que el fundente se selecciona de entre fundentes que comprenden o que consisten en K_2AlF_5, $K_2AlF_5 \cdot H_2O$, mezclas de los mismos, y K_2AlF_5 y/o $K_2AlF_5 \cdot H_2O$ mezclados con $KAlF_4$.

11. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que el fundente se aplica en forma de una composición de fundente que comprende además el fundente modificado y un aditivo.

12. El procedimiento de la reivindicación 11, en el que el aditivo es un aditivo fundente seleccionado del grupo que consiste en disolventes, aglutinantes, espesantes, estabilizantes de la suspensión, agentes antiespumantes, tensioactivos y agentes tixotrópicos.