

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 727 342**

51 Int. Cl.:

B23K 35/36 (2006.01)

B23K 35/362 (2006.01)

B23K 35/365 (2006.01)

B23K 1/20 (2006.01)

B23K 35/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.03.2015 PCT/EP2015/055003**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.09.2015 WO15135959**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.03.2015 E 15709889 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2019 EP 3116679**

54 Título: **Fundente de broncesoldadura**

30 Prioridad:

11.03.2014 EP 14158706

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

15.10.2019

73 Titular/es:

**SOLVAY SA (100.0%)
Rue de Ransbeek, 310
1120 Bruxelles, BE**

72 Inventor/es:

**SESEKE-KOYRO, ULRICH y
BECKER, ANDREAS**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 727 342 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 de bronce soldadura

5 La invención trata de un fundente de bronce soldadura, un procedimiento para bronce soldar piezas metálicas empleando dicho fundente, una composición de fundente que contiene dicho fundente, piezas de aluminio revestidas con dicho fundente o dicha composición de fundente, un procedimiento para bronce soldar y un objeto metálico bronce soldado obtenible mediante dicho procedimiento de bronce soldadura.

10 Se conoce bien en la técnica que la bronce soldadura de piezas de aluminio se puede realizar utilizando fundentes basados en fluoroaluminatos de metales alcalinos. Se considera generalmente que los fundentes de este tipo no son corrosivos. Si se ponen en contacto durante tiempos prolongados con agua o líquidos acuosos, las piezas de aluminio bronce soldadas con fundentes basados en fluoroaluminato potásico muestran signos de corrosión. Esto es divulgado por Bo Yang y cols. en Journal of ASTM International, Vol. 3, Edición 10 (2006). Esta corrosión parece estar provocada por iones fluoruro que se lixivian de residuos de bronce soldadura si las piezas bronce soldadas están en contacto con agua o sistemas acuosos. Esto es especialmente negativo cuando las piezas metálicas bronce soldadas, que a menudo portan contaminaciones procedentes del residuo de fundente después de la bronce soldadura provocando la corrosión y/o la lixiviación de fluoruro, se usan para enfriadores para equipos de refrigeración estacionarios o móviles, tales como sistemas de aire acondicionado, o termointercambiadores o en agua de enfriamiento para motores, por ejemplo motores para accionar vehículos, ya que estos comúnmente están continuamente en contacto con agua o sistemas acuosos. Dos efectos tienen desventajas importantes en estos equipos: Corrosión de las piezas metálicas y obturación debido a la reacción del residuo de fundente (lo más probablemente fluoruro lixiviado) con componentes del líquido de enfriamiento, provocando sustancias sólidas. Se alcanzó alguna mejora del efecto de corrosión mediante la adición de compuestos de Li a un sistema fundente en el documento WO2010060869.

25 La solicitud de patente JP S61-099569 divulga un fundente de bronce soldadura que comprende, por una parte, de 73,6 a 99,7% de KAlF_4 y de 0,2 a 18,4% de KF, y, por otra parte, de 0,1 a 8% de al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en LiF, NaF y CaF_2 . Según los ejemplos que explican la invención, el contenido de KF es de 9,8 a 11%. Todos los porcentajes se dan en % en peso.

30 La solicitud de patente CN 101434014 divulga un fundente para unir aluminio y acero. El fundente contiene una cantidad incrementada de K_3AlF_6 con relación a la cantidad eutéctica que se dice que es $\text{KAlF}_4 + 28\%$ de K_3AlF_6 .

35 La solicitud de patente EP 0131444 divulga un fundente para bronce soldar piezas de aluminio que, después de la bronce soldadura, proporciona una película metálica inhibidora de la corrosión. Esta película metálica se forma mediante la reacción entre ZnF_2 o SnF_2 que están presentes en el fundente y aluminio de las piezas que se van a bronce soldar.

40 Se ha encontrado ahora que la presencia de al menos una sal aditiva que comprende un catión seleccionado del grupo que consiste en metales alcalinotérreos y un anión seleccionado del grupo que consiste en F^- , CO_3^{2-} , O^{2-} , nitrato, fosfato, borato, metaborato y oxalato en un fundente de bronce soldadura basado en un fundente fundamental que comprende de 80% en moles a 100% en moles de KAlF_4 potencia y así mejora la resistencia a la corrosión de las piezas de aluminio bronce soldadas contra agua y sistemas acuosos en comparación con fundentes que no contienen estos aditivos. El fundente según la invención proporciona fusión y bronce soldadura eficaces mientras que la corrosión de las piezas bronce soldadas se reduce significativamente o incluso se evita esencialmente. Sin querer limitarse por ninguna teoría, se cree que la composición de fundente según la invención evita o reduce la formación de residuos de fundente, que generalmente contienen fluoruro, sólidos sobre la pieza bronce soldada, mejorando de ese modo la resistencia a la corrosión. Los residuos de fundente exhiben además una "hidrofilia" potenciada, que está indicada por una humectabilidad mejorada del residuo de fundente; "hidrofilia" en este contexto no indica solubilidad. La humectabilidad mejorada del residuo de fundente da como resultado, por ejemplo, un secado potenciado de sistemas acuosos y/o agua sobre la pieza bronce soldada. De ese modo, se reduce el tiempo de contacto de este sistema acuoso y/o agua con la pieza bronce soldada, y así la corrosión de la pieza bronce soldada.

55 Así, el fundente de la invención comprende a) un fundente de bronce soldadura que se denomina "fundente fundamental", b) al menos una sal aditiva, y opcionalmente c) un aditivo de bronce soldadura.

Así, ni ZnF_2 ni SnF_2 deben estar presentes en el fundente.

60 Según esto, la presente invención trata de un fundente que comprende un fundente fundamental, en donde el fundente fundamental comprende de 80% en moles a 100% en moles de KAlF_4 , en donde el fundente fundamental comprende uno o más componentes seleccionados del grupo que consiste en K_2AlF_5 , K_3AlF_6 , fluorocincatos potásicos, fluoroaluminatos de cesio, fluoroestannatos potásicos y fluoroestannatos de cesio, e hidratos, en donde el uno o más componentes están comprendidos en el fundente fundamental de 0 a 20% en moles, sumando con el contenido de KAlF_4 100% en moles, el contenido de K_3AlF_6 es igual a o menor de 2% en moles incluyendo 0% en

moles, el contenido de KF libre en el fundente es menor de 0,2% en peso incluyendo 0% en peso, y en donde el fundente comprende además de 0,1 a 20% en peso de al menos una sal aditiva, en donde la al menos una sal aditiva comprende al menos un anión seleccionado del grupo que consiste en F^- , CO_3^{2-} , O^{2-} , nitrato, fosfato, borato, metaborato y oxalato, y al menos un catión seleccionado del grupo que consiste en cationes de metales alcalinotérreos. La invención trata además de una composición de fundente que comprende dicho fundente y al menos un aditivo de fusión seleccionado del grupo que consiste en aglutinantes, espesantes, tensioactivos, agentes tixotrópicos y disolventes.

5

También se reivindican piezas de aluminio para bronzesoldadura que está revestidas al menos parcialmente con dicho fundente y/o dicha composición de fundente. La invención trata además de un procedimiento para la bronzesoldadura de piezas metálicas hechas de aluminio o aleaciones de aluminio con piezas metálicas hechas de aluminio, aleaciones de aluminio, cobre, titanio o acero, que comprende las etapas de

10

a) revestir piezas metálicas al menos parcialmente con el susodicho fundente y/o la susodicha composición de fundente;

15

b) opcionalmente secar las piezas metálicas al menos parcialmente revestidas;

c) ensamblar las piezas metálicas al menos parcialmente revestidas;

d) calentar las piezas metálicas al menos parcialmente revestidas ensambladas hasta una temperatura de mantenimiento igual a o superior a 540°C para bronzesoldar las piezas metálicas al menos parcialmente revestidas;

20

e) bronzesoldar las piezas metálicas al menos parcialmente revestidas;

f) opcionalmente enfriar las piezas bronzesoldadas.

La invención también trata de un objeto metálico bronzesoldado, obtenible mediante el susodicho procedimiento.

El fundente según la presente invención comprende un fundente fundamental y al menos una sal aditiva.

25

El término "fundente fundamental" indica los constituyentes del fundente de la invención pero excluyendo la sal aditiva. La distinción entre "fundente fundamental" y "fundente" según la invención se realiza debido a que la constitución del "fundente fundamental" se expresa mejor en % en moles con respecto al constituyente principal o los constituyentes principales, mientras que la constitución del "fundente" se expresa mejor en % en peso, en donde la suma de "fundente fundamental" y la al menos una sal adicional, o, si está presente más de una sal aditiva, de todas las sales aditivas se fija a 100% en peso.

30

En otras palabras, el fundente de la invención comprende de 80% en moles a 100% en moles de $KAlF_4$, de 0,1 a 20% en peso de al menos una sal aditiva, en donde la al menos una sal aditiva comprende al menos un anión seleccionado del grupo que consiste en F^- , CO_3^{2-} , O^{2-} , nitrato, fosfato, borato, metaborato y oxalato, y al menos un catión seleccionado del grupo que consiste en cationes de metales alcalinotérreos; y, opcionalmente, si el contenido de $KAlF_4$ es de 80% en moles a menos de 100% en moles, al menos uno o más componentes de fundente que se seleccionan del grupo que consiste en K_2AlF_5 , K_3AlF_6 , fluorocincatos potásicos, fluoroaluminatos de cesio, fluoroestannatos potásicos y fluoroestannatos de cesio, e hidratos de todos los precedentes, cuando sea aplicable.

35

En lo siguiente, se explicará con detalle el fundente fundamental.

Según la presente invención, el fundente fundamental comprende generalmente de 80% en moles a 100% en moles de $KAlF_4$. Así, $KAlF_4$ es el principal constituyente del fundente fundamental. El contenido de $KAlF_4$ es igual a o mayor de 80% en moles. Preferiblemente, el contenido de $KAlF_4$ es igual a o mayor de 90% en moles. Aún más preferiblemente, el contenido de $KAlF_4$ es igual a o mayor de 95% en moles. Lo más preferiblemente, el contenido de $KAlF_4$ es igual a o mayor de 98% en moles. El contenido de $KAlF_4$ es igual a o menor de 100% en moles. Preferiblemente, el contenido de $KAlF_4$ es igual a o menor de 98% en moles. Aún más preferiblemente, el contenido de $KAlF_4$ es igual a o menor de 95% en moles. En un aspecto muy preferido de la invención, el fundente fundamental comprende exclusivamente o esencialmente de forma exclusiva $KAlF_4$. % en moles se refiere al porcentaje molar de $KAlF_4$ con respecto a la constitución del fundente fundamental.

40

Así, según una realización, el fundente fundamental comprende 100% en moles de $KAlF_4$ y, así, consiste en $KAlF_4$. En esta realización, no está presente componente del fundente fundamental adicional.

45

50

55

Según otra realización de la presente invención, el fundente fundamental comprende además al menos un componente del fundente fundamental adicional, en donde el al menos uno o más componentes se seleccionan del grupo que consiste en K_2AlF_5 , K_3AlF_6 , fluorocincatos potásicos, fluoroaluminatos de cesio, fluoroestannatos potásicos y fluoroestannatos de cesio, e hidratos de todos los precedentes, cuando sea aplicable. Componentes del fundente fundamental adicionales preferidos son K_2AlF_5 , $K_2AlF_5 \cdot H_2O$, fluorocincatos potásicos, fluoroestannatos potásicos, fluoroestannatos de cesio y fluoroaluminatos de cesio. Un componente del fundente fundamental adicional preferido es K_2AlF_5 , su hidrato o combinaciones de los mismos. También puede estar contenido K_3AlF_6 ; el contenido de K_3AlF_6 es igual a o menor de 2% en moles, y más preferiblemente, es igual a o menor de 1% en moles, y de forma especialmente preferible, es igual a o menor de 0,5% en moles, incluyendo 0% en moles. De forma especialmente preferible, el fundente fundamental no contiene K_3AlF_6 añadido. El al menos un componente del fundente fundamental adicional está presente generalmente en un contenido molar de más de 0 a 20% en moles con la limitación dada anteriormente en vista de K_3AlF_6 . El contenido molar en el fundente fundamental del al menos un componente del fundente fundamental adicional suma con el contenido molar del $KAlF_4$ 100% en moles del fundente fundamental. A menudo, el contenido del al menos un componente del fundente fundamental adicional es igual a o mayor de 0% en moles. Preferiblemente, el contenido del al menos un componente del fundente fundamental adicional es igual a o mayor de 2% en moles. Aún más preferiblemente, el contenido del al menos un componente del fundente fundamental adicional es igual a o mayor de 5% en moles. A menudo, el contenido del al menos un componente del fundente fundamental adicional es igual a o menor de 20% en moles. Preferiblemente, el contenido del al menos un componente del fundente fundamental adicional es igual a o menor de 10% en moles. Aún más preferiblemente, el contenido del al menos un componente del fundente fundamental adicional es igual a o menor de 5% en moles. En un aspecto muy preferido de la invención, cualquier otro componente del fundente fundamental adicional excepto $KAlF_4$ está ausente o esencialmente ausente. Fundentes fundamentales disponibles comercialmente que se pueden usar como tales o como componente del fundente fundamental incluyen, por ejemplo, Nocolok® Flux (una mezcla de $KAlF_4$ y K_2AlF_5), Nocolok® Flux Drystatic (una mezcla de $KAlF_4$ y K_2AlF_5 con un intervalo específico de distribución del tamaño de partícula), Nocolok® Cs Flux (una mezcla de $KAlF_4$, K_2AlF_5 y fluoroaluminato de cesio) y Nocolok® Zn Flux (fluorocincato potásico). En la presente invención, % en peso se refiere al peso total del fundente, si no se define otra cosa.

Los cloruros, NaF y KF puro se consideran impurezas no deseadas. El contenido de cloruros, p. ej. LiCl, NaCl y KCl, en el fundente de la invención es de igual a o mayor de 0 a igual a o menor de 0,1% en peso. El contenido de NaF y KF en el fundente es de igual a o mayor de 0 a menor de 0,2% en peso. Preferiblemente, el fundente está esencialmente libre de cloruros, NaF y KF. El término "esencialmente libre" indica que los cloruros, NaF y KF están contenidos como mucho en cantidades vestigiales no deseadas, preferiblemente, que el contenido total de cloruros es igual a o menor de 0,05% en peso y el contenido total de la suma de NaF y KF es preferiblemente igual a o menor de 0,1% en peso. El término "KF" indica que el KF libre no está presente en forma compleja, p. ej. en forma de $KAlF_4$. El contenido de estas impurezas se da con relación al fundente fijado como 100% en peso.

Lo más preferiblemente, el fundente fundamental no contiene cloruros añadidos, NaF añadido ni KF añadido.

Preferiblemente, el fundente de la invención, si los contiene, contiene ZnF_2 y SnF_2 solamente como cantidades vestigiales no deseadas, p. ej. en cantidades de igual a o más de 0 a igual a o menos de 0,05% en peso. Preferiblemente, el fundente no contiene ZnF_2 o SnF_2 .

Según la presente invención, el fundente comprende al menos una sal aditiva. La al menos una sal aditiva comprende al menos un anión seleccionado del grupo que consiste en F^- , CO_3^{2-} , O^{2-} , nitrato, fosfato, borato, metaborato y oxalato, y al menos un catión seleccionado del grupo que consiste en cationes de metales alcalinotérreos. Por ejemplo, la al menos una sal aditiva se selecciona del grupo que consiste en CaF_2 , BeF_2 , MgF_2 , BaF_2 , SrF_2 , CaO , BeO , MgO , BaO , SrO , $CaCO_3$, $BeCO_3$, $MgCO_3$, $BaCO_3$, y $SrCO_3$. Más preferiblemente, la al menos una sal aditiva se selecciona del grupo que consiste en CaF_2 , BeF_2 , MgF_2 , BaF_2 y SrF_2 . La al menos una sal aditiva es lo más preferiblemente CaF_2 o MgF_2 o una mezcla de los mismos. La al menos una sal aditiva está presente generalmente en el fundente en un porcentaje en peso de 0,1 a 20% en peso. A menudo, la al menos una sal aditiva está presente en el fundente en un porcentaje en peso de igual a o más de 0,5% en peso. Preferiblemente, la al menos una sal aditiva está presente en el fundente en un porcentaje en peso de igual a o más de 1% en peso. Lo más preferiblemente, la al menos una sal aditiva está presente en el fundente en un porcentaje en peso de igual a o más de 1,5% en peso. A menudo, la al menos una sal aditiva está presente en el fundente en un porcentaje en peso de igual a o menor de 18% en peso. Preferiblemente, la al menos una sal aditiva está presente en el fundente en un porcentaje en peso de igual a o menor de 15% en peso. Lo más preferiblemente, la al menos una sal aditiva está presente en el fundente en un porcentaje en peso de igual a o más de 10% en peso. En una realización muy preferida de la invención, si el contenido de $KAlF_4$ en el fundente fundamental es igual a o mayor de 80% en moles (% en moles de fundente fundamental), la al menos una sal aditiva está presente en el fundente en una cantidad de igual a o mayor de 2,5% en peso (% en peso relativo al peso total del fundente).

En un aspecto de la presente invención, el fundente puede comprender además al menos un aditivo de bronce soldadura. Si es apropiado, el al menos un aditivo de bronce soldadura se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en Si, LiOH, LiF, fluoroaluminatos de Li, fluoroaluminatos de litio y potasio, metales de soldadura y precursores de metales de soldadura. La "soldadura" también se denomina "aportación" o "metal de aportación".

Aditivos de bronce soldadura especialmente preferidos se seleccionan del grupo que consiste en metales de soldadura y Si. Metales de soldadura ejemplares son aleaciones de Al-Si, mientras que ejemplos de precursores de metales de soldadura son Si, cobre o germanio. Fundentes fundamentales disponibles comercialmente que ya comprenden aditivos de bronce soldadura como los descritos anteriormente incluyen Nocolok® Sil Flux. Los porcentajes en peso o fundente fundamental, al menos una sal aditiva y opcionalmente al menos un aditivo de bronce soldadura suman 100% en peso.

En una realización, no está presente aditivo de bronce soldadura.

En otra realización, está presente un aditivo de bronce soldadura. Generalmente, el al menos un aditivo de bronce soldadura está presente entonces en el fundente en un porcentaje en peso de más de 0 a 30% en peso. A menudo, el al menos un aditivo de bronce soldadura está presente en el fundente en un porcentaje en peso de igual a o más de 0,5% en peso. Preferiblemente, el al menos un aditivo de bronce soldadura está presente en el fundente en un porcentaje en peso de igual a o más de 1% en peso. Lo más preferiblemente, el al menos un aditivo de bronce soldadura está presente en el fundente en un porcentaje en peso de igual a o más de 1,5% en peso. A menudo, el al menos un aditivo de bronce soldadura está presente en el fundente en un porcentaje en peso de igual a o menor de 30% en peso. Preferiblemente, el al menos un aditivo de bronce soldadura está presente en el fundente en un porcentaje en peso de igual a o menor de 15% en peso. Lo más preferiblemente, el al menos un aditivo de bronce soldadura está presente en el fundente en un porcentaje en peso de igual a o mayor de 10% en peso. En una realización preferida de la invención, cuando está presente Li en el fundente como aditivo de bronce soldadura, el contenido molar de KAIF_4 en el fundente fundamental es igual a o mayor de 95% en moles, en donde % en moles se refiere a la composición molar del fundente fundamental. El aditivo de bronce soldadura se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en Si y un metal de soldadura, especialmente un metal de soldadura que consiste en aleaciones de Al-Si.

En una realización muy preferida, el fundente de la invención consiste en KAIF_4 , al menos una sal aditiva que comprende un catión seleccionado del grupo que consiste en metales alcalinotérreos y un anión seleccionado del grupo que consiste en F^- , O^{2-} , y CO_3^{2-} , y el fundente contiene además opcionalmente K_2AlF_5 , $\text{K}_2\text{AlF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, fluoroaluminato de cesio, Si y/o un metal de soldadura, especialmente una aleación de Si-Al.

En una realización especialmente preferida, el fundente de la invención consiste en KAIF_4 , al menos una sal aditiva seleccionada del grupo que consiste en CaF_2 , BeF_2 , BaF_2 , SrF_2 , y el fundente contiene además opcionalmente al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en K_2AlF_5 , $\text{K}_2\text{AlF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, fluoroaluminato de cesio, Si y un metal de soldadura, especialmente una aleación de Si-Al. Si se desea, se pueden seleccionar fundentes con tamaños de partícula específicos para métodos de aplicación específicos. Por ejemplo, las partículas, incluyendo cualquier aditivo de bronce soldadura, pueden tener la distribución del tamaño de partícula que se divulga en el documento US-A 6.733.598, y son especialmente adecuadas para la aplicación según el método en seco, p. ej. mediante energía electrostática, como se detalla adicionalmente en el documento US-A 6.733.598. Las partículas del fundente pueden ser de una naturaleza más gruesa que las partículas más finas divulgadas en dicho documento US 6.733.598. Estos fundentes más gruesos son muy adecuados para la aplicación en la forma de una composición de fundente que incluye el fundente dispersado en un disolvente; por ejemplo, se pueden aplicar mediante pintado, impresión o pulverización sobre las piezas. El fundente también puede tener una distribución del tamaño de partícula distinta según se divulga en la solicitud de EE. UU. US2013/0037172, que da como resultado un comportamiento de sedimentación y una viscosidad ventajosos específicos en aplicaciones en húmedo. El fundente se puede aplicar como tal como polvo seco, por ejemplo, electrostáticamente como se describe en el documento US-A 6.733.598 o al aplicar un plasma de baja temperatura, según se describe en el documento WO 2006/100054. En este procedimiento plasmático, polvo de fundente finamente dividido se derrite parcialmente mediante un haz plasmático de baja temperatura y se pulveriza sobre la superficie de las piezas de aluminio que se van a unir. El fundente formado a partir del fundente y los aditivos de bronce soldadura mencionados anteriormente se puede aplicar al procedimiento de bronce soldadura según los principios mencionados anteriormente.

En cuanto al contenido potencial de cloruros, NaF y KF en el fundente que se consideran impurezas no deseadas, se hace referencia a las notas hechas anteriormente con respecto al fundente fundamental. El contenido de cloruros, p. ej. LiCl, NaCl y KCl, en el fundente de la invención es de igual a o mayor de 0 a igual a o menor de 0,1% en peso. El contenido de NaF y KF en el fundente de la invención es de igual a o mayor de 0 a igual a o menor de 0,1% en peso. Preferiblemente, el fundente de la invención está esencialmente libre de cloruros, NaF y KF. El término "esencialmente libre" indica que los cloruros, NaF y KF están contenidos como mucho en cantidades vestigiales no deseadas, preferiblemente, que el contenido total de cloruros es igual a o menor de 0,05% en peso y el contenido total de la suma de NaF y KF es preferiblemente igual a o menor de 0,1% en peso. El contenido de estas impurezas se da con relación al fundente de la invención fijado como 100% en peso.

Lo más preferiblemente, el fundente de la invención no contiene cloruros añadidos, NaF añadido ni KF añadido.

La invención también trata de una composición de fundente que comprende el fundente de la invención. La composición de fundente de la presente invención que es adecuada para el método de fusión en húmedo contiene el fundente, incluyendo opcionalmente uno o más de los aditivos de bronce soldadura que se describen anteriormente,

y al menos uno de los aditivos de fusión seleccionados del grupo que consiste en disolventes, aglutinantes, espesantes, estabilizantes de la suspensión, agentes antiespumantes, tensioactivos y agentes tixotrópicos.

5 En una realización preferida, la composición de fundente que comprende el fundente contiene el fundente suspendido en un disolvente, especialmente en agua, líquidos orgánicos libres de agua o líquidos orgánicos acuosos. Líquidos preferidos son los que tienen un punto de ebullición a presión ambiente (1 bar abs) de igual a o menos de 350°C. El término "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. Líquidos que se prefieren son agua desionizada, alcoholes alifáticos mono-, di- o tribásicos, especialmente con de 1 a 4 átomos de carbono, p. ej. metanol, etanol, isopropanol o etilenglicol, o éteres alquílicos de glicol, en donde alquilo indica preferiblemente alquilo C1 a C4 lineal o alquilo C3 a C4 alifático ramificado, incluyendo metilo, etilo, iso-propilo, n-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo y terc-butilo. Ejemplos no limitativos son éteres monoalquílicos de glicol, p. ej. 2-metoxietanol o dietilenglicol, o éteres dialquílicos de glicol, por ejemplo, dimetilglicol (dimetoxietano). También se adaptan muy bien mezclas que comprenden dos o más de los líquidos. Son especialmente adecuados el isopropanol o las mezclas que contienen isopropanol.

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

20 En una realización especialmente preferida, el fundente está presente en la forma de una composición de fundente en la que el fundente está suspendido en un líquido que también contiene un aglutinante. Los aglutinantes mejoran, por ejemplo, la adherencia de la mezcla de fundente después de su aplicación sobre las piezas que se van a bronce soldar. Así, el método de fusión en húmedo que usa una composición de fundente que comprende fundente, aglutinantes y agua, líquido orgánico o líquido orgánico acuoso es una realización preferida del procedimiento de bronce soldadura de la presente invención.

30 Aglutinantes adecuados se pueden seleccionar, por ejemplo del grupo que consiste en polímeros orgánicos. Estos polímeros son físicamente secantes (es decir, forman un revestimiento sólido después de que se retire el líquido), o son químicamente secantes (pueden formar un revestimiento sólido, p. ej., bajo la influencia de productos químicos, p. ej. oxígeno o luz que provoca una reticulación de las moléculas), o ambos. Polímeros adecuados incluyen poliolefinas, p. ej. cauchos butílicos, poliuretanos, resinas, ftalatos, poliácridatos, polimetacrilatos, resinas vinílicas, resinas epoxídicas, nitrocelulosa, poli(acetatos de vinilo) o poli(alcoholes vinílicos). Composiciones de fundente que contienen agua como líquido y polímeros hidrosolubles, por ejemplo, poliuretano, o poli(alcohol vinílico) como aglutinante son especialmente adecuadas debido a que tienen la ventaja de que, durante el procedimiento de bronce soldadura, se evapora agua en lugar de líquidos orgánicos posiblemente inflamables.

40 Las composiciones pueden incluir otros aditivos que mejoran las propiedades de la composición, por ejemplo, estabilizantes de la suspensión, tensioactivos, especialmente tensioactivos iniónicos, p. ej. Antarox BL 225, una mezcla de alcoholes etoxilados y propoxilados C8 a C10 lineales, espesantes, p. ej. metil-butil-éter, agentes tixotrópicos, p. ej. gelatina o pectinas, o una cera según se describe en el documento EP-A 1808264.

45 El contenido del fundente (incluyendo fundente fundamental, la al menos una sal aditiva y, si están presentes, otros aditivos, p. ej. metal de soldadura, precursor de soldadura) en la composición total (incluyendo líquido o líquidos, agentes tixotrópicos, tensioactivos y aglutinantes, si están presentes) generalmente es igual a o mayor de 0,75% en peso. Preferiblemente, es igual a o mayor de 1% en peso. Más preferiblemente, el contenido de fundente en la composición es igual a o mayor de 5% en peso, muy preferiblemente igual a o mayor de 10% en peso de la composición de fundente total. Generalmente, el contenido de fundente en la composición es igual a o menor de 70% en peso. Preferiblemente, es igual a o menor de 50% en peso.

50 El aglutinante, si está presente, está contenido generalmente en una cantidad de igual a o mayor de 0,1% en peso, preferiblemente igual a o mayor de 1% en peso de la composición de fundente total. El aglutinante, si está presente, está contenido generalmente en una cantidad igual a o menor de 30% en peso, preferiblemente igual a o menor de 25% en peso de la composición total.

55 El agente tixotrópico, si está presente, está contenido generalmente en una cantidad de igual a o mayor de 1% en peso de la composición de fundente total. Generalmente, si está presente, está contenido en una cantidad igual a o menor de 20% en peso, preferiblemente igual a o menor de 10% en peso de la composición de fundente total.

60 El espesante, si está presente, está contenido generalmente en una cantidad de igual a o mayor de 1% en peso, preferiblemente igual a o mayor de 5% en peso de la composición de fundente total. Generalmente, el espesante, si está presente, está contenido en una cantidad igual a o menor de 15% en peso, preferiblemente igual a o menor de 10% en peso de la composición total.

65 Composiciones de fundente muy adecuadas para aplicaciones en húmedo contienen de 10 a 70% en peso del fundente (incluyendo la al menos una sal aditiva y metal de soldadura o precursor de soldadura opcional), de 1 a 25% en peso de aglutinante, de 0 a 15% en peso de un espesante, de 0 a 10% en peso de un agente tixotrópico y

de 0 a 5% en peso de otros aditivos, p. ej. un tensioactivo o un estabilizante de la suspensión. Preferiblemente, el resto hasta 100% en peso es agua, un disolvente orgánico o un disolvente orgánico acuoso.

5 En una realización específica, la composición de fundente que comprende el fundente está libre de agua o líquido orgánico libre de agua o acuoso, pero contiene el fundente (incluyendo la al menos una sal aditiva, y opcionalmente uno o más del metal o el precursor de soldadura) según se describe anteriormente, y un polímero orgánico hidrosoluble como un aglutinante que está presente en la forma de un paquete hidrosoluble para el fundente. Por ejemplo, el poli(alcohol vinílico) es muy adecuado como paquete hidrosoluble para el fundente según se describe en la publicación de solicitud de patente de EE. UU. 2006/0231162. Estos paquetes se pueden manejar sin formación de polvo y, después de la adición de agua, forman una suspensión en agua que incluye un fundente y el polímero hidrosoluble como aglutinante.

15 Otro aspecto de la presente invención es el suministro de un procedimiento para la bronce soldadura de piezas metálicas hechas de aluminio o aleaciones de aluminio con piezas metálicas hechas de aluminio, aleaciones de aluminio, cobre, titanio o acero, que comprende una etapa en la que el susodicho fundente o la susodicha composición de fundente que comprende el fundente se aplica a una parte de la superficie (incluyendo las partes de la superficie que se unirán durante la bronce soldadura) o toda la superficie de las piezas que se van a bronce soldar, de modo que las piezas metálicas se revistan al menos parcialmente. Opcionalmente, las piezas metálicas al menos parcialmente revestidas se pueden secar. Después de la fusión, estas piezas se ensamblan, se calientan hasta una temperatura suficientemente alta para bronce soldar las piezas metálicas al menos parcialmente revestidas y se bronce sue ldan, o, alternativamente, las piezas que se van a bronce soldar se ensamblan, a continuación se funden, se calientan hasta una temperatura suficientemente alta para bronce soldar las piezas metálicas al menos parcialmente revestidas y a continuación se bronce sue ldan. Opcionalmente, las piezas bronce soldadas se pueden someter a un tratamiento térmico después de la bronce soldadura. El fundente o la composición de fundente que comprende el fundente se describe con detalle anteriormente.

30 Para el procedimiento reivindicado para la bronce soldadura de piezas metálicas, el fundente se puede aplicar según el método de fusión en seco descrito anteriormente y al que se hace referencia adicionalmente en el documento US-A 6.733.598. Las composiciones de fundente húmedas se pueden aplicar alternativamente a las piezas metálicas según métodos conocidos en la técnica. Por ejemplo, se pueden pulverizar sobre la superficie formando así piezas metálicas revestidas; alternativamente, se pueden aplicar al sumergir las piezas metálicas que se van a revestir en la composición de fundente; o al pintar o imprimir la composición de fundente sobre las piezas metálicas que se van a bronce soldar, formando así piezas revestidas. Se tiene que tener en cuenta que el término "metal" incluye aleaciones de aluminio. Generalmente, las piezas metálicas al menos parcialmente revestidas hechas de aluminio o aleaciones de aluminio se pueden bronce soldar con piezas metálicas hechas de aluminio, aleaciones de aluminio, cobre, titanio o acero. La composición de fundente libre de líquido que contiene fundente, aglutinante hidrosoluble y opcionalmente aditivos adicionales en la forma de un paquete se puede poner en agua antes del uso para formar una composición de fundente acuosa que contiene mezcla fundente suspendida y aglutinante disuelto.

40 Generalmente, las piezas metálicas al menos parcialmente revestidas con la composición de fundente húmeda se secan (por supuesto, esto no es necesario en piezas revestidas según el método en seco a menos que se apliquen hidratos de fluoroaluminato y se quiera retirar agua de cristalización antes de empezar el procedimiento de bronce soldadura). El secado se puede realizar independientemente de la bronce soldadura; las piezas metálicas al menos parcialmente revestidas con fundente se pueden almacenar hasta que se bronce sue ldan. Alternativamente, el secado se puede realizar directamente en el aparato de bronce soldadura o en un aparato de secado separado justo antes de la operación de bronce soldadura.

50 Generalmente, para la bronce soldadura, las piezas metálicas al menos parcialmente revestidas que se van a unir mediante bronce soldadura se ensamblan (antes o después del secado si están revestidas según un procedimiento en húmedo) y se calientan hasta una "temperatura de mantenimiento" de aproximadamente 540°C a aproximadamente 650°C. La temperatura de mantenimiento a menudo es igual o mayor de 540°C. Más preferiblemente, la temperatura de mantenimiento es igual a o mayor de 550°C. Aún más preferiblemente, la temperatura de mantenimiento es igual a o mayor de 560°C. A menudo, la temperatura de mantenimiento es igual a o menor de 650°C. Más preferiblemente, la temperatura de mantenimiento es igual a o menor de 620°C. Aún más preferiblemente, la temperatura de mantenimiento es igual a o menor de 610°C. A fin de alcanzar la temperatura de mantenimiento, se usa un gradiente de temperatura que sea adecuado para el sistema de bronce soldadura, por ejemplo teniendo en cuenta las piezas metálicas que se van a bronce soldar, el fundente o la composición de fundente y el equipo de bronce soldadura que se emplee. Por ejemplo, puede ser adecuada una velocidad de calentamiento de 30°/min. El tiempo durante el cual se aplica la temperatura de mantenimiento, también denominado tiempo de mantenimiento, a menudo es igual a o mayor de 30 segundos. Más preferiblemente, el tiempo de mantenimiento es igual a o mayor de 60 segundos. Aún más preferiblemente, el tiempo de mantenimiento es igual a o mayor de 90 segundos. A menudo, el tiempo de mantenimiento es igual a o menor de 10 minutos. Más preferiblemente, el tiempo de mantenimiento es igual a o menor de 5 minutos. Lo más preferiblemente, el tiempo de mantenimiento es igual a o menor de 3 minutos. El calentamiento se puede realizar en una atmósfera de gas inerte, p. ej. una atmósfera de helio, nitrógeno, argón y/o xenón, o mezclas de esos gases; esto también se denomina condiciones de "CAB" (bronce soldadura en atmósfera controlada).

5 En una realización de la invención, el procedimiento de bronce soldadura también comprende una etapa de enfriamiento de las piezas bronce soldadas. Este enfriamiento se puede realizar activamente, por ejemplo al aplicar una corriente de gas inerte a las piezas bronce soldadas, o inactivamente al dejar que la temperatura caiga hasta temperatura ambiente después de que se detenga el calentamiento. Preferiblemente, la etapa de enfriamiento de las piezas bronce soldadas se realiza en una atmósfera de gas inerte, p. ej. una atmósfera de helio, nitrógeno, argón y/o xenón, o mezclas de esos gases.

10 Se encontró que los productos de bronce soldadura que se bronce soldaban con el fundente de la invención que comprende la al menos una sal aditiva generalmente son muy resistentes a la corrosión debido a la solubilidad muy baja, específicamente baja lixiviación de fluoruro, del residuo de fundente después de la bronce soldadura. Esto también tiene el efecto favorable de que se evitan sólidos que se forman mediante la interacción de sistemas acuosos que se emplean, p. ej., en enfriadores / termointercambiadores con el residuo de bronce soldadura, lo que previene la obturación de los sistemas enfriadores / termointercambiadores.

15 Un aspecto adicional de la presente invención trata de piezas de aluminio o piezas de aleaciones de aluminio, revestidas al menos parcialmente con el fundente que contiene sal aditiva, o la composición de fundente que comprende el fundente, de la presente invención. Preferiblemente, estas piezas son piezas usadas para producir termointercambiadores, p. ej. tubos y aletas.

20 Otro aspecto de la presente invención trata de un objeto metálico bronce soldado, que se puede obtener mediante el siguiente procedimiento para la bronce soldadura de piezas metálicas hechas de aluminio o aleaciones de aluminio con piezas metálicas hechas de aluminio, aleaciones de aluminio, cobre, titanio o acero, que comprende las etapas de

- 25 a) revestir piezas metálicas al menos parcialmente con un fundente según la descripción precedente y/o una composición de fundente según la descripción precedente;
- b) opcionalmente secar las piezas metálicas al menos parcialmente revestidas;
- c) ensamblar las piezas metálicas al menos parcialmente revestidas;
- 30 d) calentar las piezas metálicas al menos parcialmente revestidas ensambladas hasta una temperatura de mantenimiento de igual a o mayor de 540°C para bronce soldar las piezas metálicas al menos parcialmente revestidas;
- e) bronce soldar las piezas metálicas al menos parcialmente revestidas;
- f) opcionalmente enfriar las piezas bronce soldadas.

35 Los detalles del procedimiento por el que se puede obtener el objeto metálico bronce soldado son idénticos a los descritos para el "procedimiento para la bronce soldadura de piezas metálicas hechas de aluminio o aleaciones de aluminio con piezas metálicas hechas de aluminio, aleaciones de aluminio, cobre, titanio o acero", según se describe anteriormente.

40 En una realización de la presente invención, el objeto metálico bronce soldado, obtenible según se describe previamente mediante el procedimiento para la bronce soldadura de piezas metálicas hechas de aluminio o aleaciones de aluminio con piezas metálicas hechas de aluminio, aleaciones de aluminio, cobre, titanio o acero, forma parte de un enfriador para un equipo de refrigeración móvil o estacionario, tal como un equipo de aire acondicionado, o de un termointercambiador estacionario. Generalmente, el objeto metálico bronce soldado puede estar presente en cualquier sección del enfriador del equipo de refrigeración estacionario o móvil, o del termointercambiador estacionario. A menudo, las piezas metálicas bronce soldadas obtenibles mediante el procedimiento descrito previamente son partes del enfriador que están en contacto con agentes de enfriamiento.

45 Estos agentes de enfriamiento bien pueden ser acuosos, por ejemplo mezclas de agua-alcohol, en donde se usa preferiblemente etilenglicol, o bien no acuosos, por ejemplo hidrocarburos halogenados o aceites. Los objetos metálicos bronce soldados se prefieren especialmente para el uso en vehículos a motor, como parte del enfriador del motor de combustión interna, o como parte del aparato de aire acondicionado en el vehículo a motor. El término "vehículo a motor" incluye coches, motocicletas y autobuses, pero también barcos, aviones y otros vehículos de transporte. Otra aplicación ventajosa para dichas piezas metálicas bronce soldadas es un equipo de aire acondicionado que enfríe habitaciones y/o espacios, para la ocupación de seres humanos o animales, o almacenamiento. Este equipo de aire acondicionado puede ser bien móvil o bien estacionario.

55 Los ejemplos que siguen están destinados a ilustrar la presente invención.

Ejemplo 1

Se homogeneizó a fondo en un molino de bolas Nocolok Flux® con 3% de BaF₂. Una cantidad de 5 gramos/m² de esta combinación en polvo se distribuyó uniformemente sobre una probeta de aluminio 3003 chapado (4343) de un tamaño de 2,5 por 2,5 cm. La pieza de aluminio chapado se ensambló con un ángulo de aluminio. Las piezas ensambladas se pusieron en un horno de bronce soldadura de laboratorio (volumen 2,5 l), con una atmósfera controlada de nitrógeno gaseoso (11 l/min). El horno de bronce soldadura que contenía las piezas ensambladas se calentó con una velocidad de 30°C/min. Al alcanzar la temperatura de mantenimiento de 605°C, el horno se mantuvo a 605°C durante 2 minutos. El calentamiento se detuvo y el conjunto se enfrió bajo una atmósfera de nitrógeno. El tiempo de bronce soldadura global era 22 minutos, el enfriamiento era 4 minutos.

A continuación, la probeta bronce soldada - enfriada hasta temperatura ambiente - se embebió 10 días a temperatura ambiente en un vaso de precipitados cerrado que contenía 40 ml de agua DI. (agua DI: agua desionizada).

Contenido de fluoruro en mg/l de agua de imbibición:

Nocolok® + 3% de BaF₂: 6,5

Nocolok® sin aditivo: 7,5

Ejemplo 2

Se homogeneizó a fondo en un molino de bolas KAIF₄ con 3%, y respectivamente 1,5%, de BaF₂. Una cantidad de 5 gramos/m² de esta combinación en polvo se distribuyó uniformemente sobre una probeta de aluminio 3003 chapado (4343) de un tamaño de 2,5 por 2,5 cm. La pieza de aluminio chapado se ensambló con un ángulo de aluminio. Las piezas ensambladas se pusieron en un horno de bronce soldadura de laboratorio (volumen 2,5 l), con una atmósfera controlada de nitrógeno gaseoso (11 l/min). El horno de bronce soldadura que contenía las piezas ensambladas se calentó con una velocidad de 30°C/min. Al alcanzar la temperatura de mantenimiento de 605°C, el horno se mantuvo a 605°C durante 2 minutos. El calentamiento se detuvo y el conjunto se enfrió bajo una atmósfera de nitrógeno. El tiempo de bronce soldadura global era 22 minutos, el enfriamiento era 4 minutos.

A continuación, la probeta bronce soldada - enfriada hasta temperatura ambiente - se embebió 10 días a temperatura ambiente en un vaso de precipitados cerrado que contenía 40 ml de agua DI. (agua DI: agua desionizada).

Contenido de fluoruro en mg/l de agua de imbibición:

KAIF₄ + 3% de BaF₂: 4,5

KAIF₄ + 1,5% de BaF₂: 4,0

KAIF₄ sin aditivo: 5,5

REIVINDICACIONES

1. Un fundente que comprende un fundente fundamental, en donde el fundente fundamental comprende de 80% en moles a 100% en moles de KAlF_4 , en donde el fundente fundamental comprende uno o más componentes seleccionados del grupo que consiste en K_2AlF_5 , K_3AlF_6 , fluorocincatos potásicos, fluoroaluminatos de cesio, fluoroestannatos potásicos y fluoroestannatos de cesio, e hidratos, en donde el uno o más componentes están comprendidos en el fundente fundamental de 0 a 20% en moles, sumando con el contenido de KAlF_4 100% en moles,
- 5
- en donde el contenido de K_3AlF_6 es igual a o menor de 2% en moles incluyendo 0% en moles,
- 10
- el contenido de KF libre en el fundente es menor de 0,2% en peso incluyendo 0% en peso, y
- en donde el fundente comprende además de 0,1 a 20% en peso con relación al peso total del fundente de al menos una sal aditiva, en donde la al menos una sal aditiva comprende al menos un anión seleccionado del grupo que consiste en F^- , CO_3^{2-} , O^{2-} , nitrato, fosfato, borato, metaborato y oxalato, y al menos un catión seleccionado del grupo que consiste en cationes de metales alcalinotérreos.
- 15
2. El fundente según la reivindicación 1, en el que la al menos una sal aditiva se selecciona del grupo que consiste en CaF_2 , BeF_2 , MgF_2 , BaF_2 , SrF_2 , CaO , BeO , MgO , BaO , SrO , CaCO_3 , BeCO_3 , MgCO_3 , BaCO_3 y SrCO_3 .
- 20
3. El fundente según la reivindicación 2, en el que la al menos una sal aditiva se selecciona del grupo que consiste en CaF_2 , BeF_2 , MgF_2 , BaF_2 y SrF_2 .
4. El fundente según cualquiera de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el fundente comprende además al menos un aditivo de bronzesoldadura seleccionado del grupo que consiste en Si, LiOH, LiF, fluoroaluminatos de Li, fluoroaluminatos de litio y potasio, metales de soldadura y precursores de metales de soldadura.
- 25
5. El fundente según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que al menos una sal aditiva de metal alcalinotérreo está presente en una cantidad de igual a o más de 1% en peso.
- 30
6. El fundente según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la al menos una sal aditiva está presente en una cantidad de igual a o menor de 15% en peso.
7. El fundente según cualquiera de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el fundente fundamental comprende un contenido molar de igual a o mayor de 98% en moles de KAlF_4 .
- 35
8. Una composición de fundente que comprende un fundente según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, y al menos un aditivo fundente seleccionado del grupo que consiste en disolventes, aglutinantes, espesantes, estabilizantes de la suspensión, agentes antiespumantes, tensioactivos y agentes tixotrópicos.
- 40
9. Piezas de aluminio o piezas de aleación de aluminio para bronzesoldadura, revestidas al menos parcialmente con un fundente según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 y/o una composición de fundente según la reivindicación 8.
- 45
10. Un procedimiento para la bronzesoldadura de piezas metálicas hechas de aluminio o aleaciones de aluminio con piezas metálicas hechas de aluminio, aleaciones de aluminio, cobre, titanio o acero, que comprende las etapas de
- a) revestir piezas metálicas al menos parcialmente con el fundente según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 y/o una composición de fundente según la reivindicación 8;
- 50
- b) opcionalmente secar las piezas metálicas al menos parcialmente revestidas;
- c) ensamblar las piezas metálicas al menos parcialmente revestidas;
- d) calentar las piezas metálicas al menos parcialmente revestidas ensambladas hasta una temperatura de mantenimiento de igual a o mayor de 540°C para bronzesoldar las piezas metálicas al menos parcialmente revestidas;
- 55
- e) bronzesoldar las piezas metálicas al menos parcialmente revestidas;
- f) opcionalmente enfriar las piezas bronzesoldadas.

11. El procedimiento según la reivindicación 10, en el que la etapa c) y/o d) se realizan a una temperatura de igual a o mayor de 540°C y a una temperatura igual a o menor de 650°C.

5 12. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 10 u 11, en la que c) y/o d) se realizan en presencia de un gas protector que contiene igual a o más de 75% en volumen de al menos un gas seleccionado del grupo que consiste en helio, nitrógeno, argón y xenón.

10 13. Un objeto metálico boncesoldado, obtenible según el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 12.

14. El objeto metálico boncesoldado según la reivindicación 13, que forma parte de un enfriador para un equipo de refrigeración estacionario o móvil, tal como sistemas de aire acondicionado, o de un termointercambiador estacionario.