



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
12.03.2008 Patentblatt 2008/11

(51) Int Cl.:
B23K 35/30 (2006.01) **C22C 19/03** (2006.01)
C22C 45/02 (2006.01) **C22C 45/04** (2006.01)
C22C 38/08 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **07115281.3**

(22) Anmeldetag: **30.08.2007**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL PL PT RO SE SI SK TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA HR MK YU

(72) Erfinder:
• **Hartmann, Thomas**
63674, Altenstadt (DE)
• **Nützel, Dieter**
63512, Hainburg (DE)

(30) Priorität: **08.09.2006 DE 102006042792**

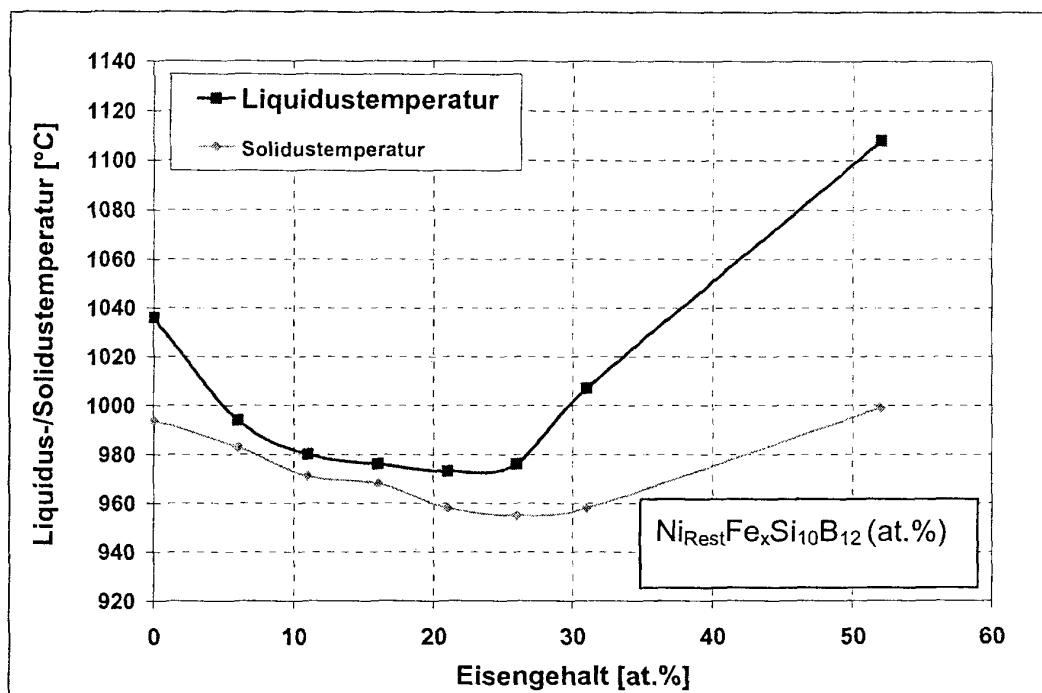
(74) Vertreter: **Schäfer, Horst**
Schweiger & Partner
Karlstraße 35
80333 München (DE)

(71) Anmelder: **Vacuumschmelze GmbH & Co. KG**
63450 Hanau (DE)

(54) **Hartlot auf Nickel-Eisen-Basis sowie Verfahren zum Hartlöten**

(57) Hartlot sowie eine amorphe, duktile Hartlotfolie mit einer Zusammensetzung, die im Wesentlichen aus $\text{Fe}_a\text{Ni}_{\text{Rest}}\text{Si}_b\text{B}_c\text{M}_d$ mit $5 \leq a \leq 35$ Atom%; $1 \leq b \leq 15$ Atom%; $5 < c \leq 15$ Atom%; $0 \leq d \leq 4$ Atom%; Rest Ni und

beiläufigen Verunreinigungen besteht, wobei M eines oder mehrere der Elemente Co, Cr, Mn, Nb, Mo, Ta, Cu, Ag, Pd oder C ist, und mit einer Liquidustemperatur $T_L \leq 1025^\circ\text{C}$.



Figur 1: Liquidus- und Solidustemperaturen von wenigstens teilamorphen Hartlotfolien hergestellt mit der Rascherstarrungstechnologie der Zusammensetzung $\text{Ni}_{\text{Rest}}\text{Fe}_x\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$ (Zusammensetzung in at.%)

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Hartlot auf Nickel-Eisen-Basis sowie ein Verfahren zum Hartlöten zweier oder mehrerer Teile.

[0002] Löten ist ein Verfahren zum Fügen von metallischen oder keramischen Teilen mit Hilfe eines geschmolzenen Zusatzwerkstoffes, der als Lot bezeichnet wird. In Abhängigkeit von der Verarbeitungstemperatur des Lots unterscheidet man zwischen Weichlöten und Hartlöten, wobei die Verarbeitungstemperatur typischerweise 10°C bis 60°C über der Liquidustemperatur des Lotes liegt. Weichlote werden bei Temperaturen unterhalb von 450°C verarbeitet und Hartlote hingegen bei Temperaturen oberhalb von 450°C. Hartlote werden bei Anwendungen eingesetzt, bei denen eine hohe mechanische Festigkeit der Lötverbindung und/oder eine hohe mechanische Festigkeit bei erhöhten Betriebstemperaturen gewünscht ist.

[0003] Hartlote werden typischerweise bei Temperaturen von ca. 1200°C verarbeitet. Bei manchen Grundwerkstoffen wird jedoch häufig eine niedrigere Löt- bzw. Verarbeitungstemperatur angestrebt, um eine temperaturinduzierte Veränderung des Grundwerkstoffs zu vermeiden.

[0004] Bei Stählen setzt eine Grobkornbildung ab einer Temperatur von 1000°C ein, die mit weiterer Temperaturerhöhung deutlich zunimmt. Diese Grobkornbildung ist unerwünscht, da diese zu einer deutlichen Absenkung der mechanischen Festigkeit des Grundwerkstoffs führt.

[0005] Beim Hartlöten von ausscheidungsgehärteten Ni-Basis-Legierungen ist eine niedrige Löttemperatur ebenfalls gewünscht, da neben einer massiven Kornvergrößerung Verarbeitungstemperaturen oberhalb ca. 1050°C zu einer irreversiblen Verschlechterung der Zeitstandfestigkeit führen, die auch durch weitere Wärmebehandlungen nicht wieder hergestellt werden kann.

[0006] Es ist auch wünschenswert, dass sich die Hartlote in verschiedenen Formen, wie zum Beispiel als Lotpaste sowie als duktile Folien herstellen lassen, so dass der Anwendungsbereich der Hartlote erweitert wird.

[0007] Hartlotpasten auf Nickel-Eisen-Chrom-Basis sind zum Beispiel aus der US 4,402,742 bekannt. Die Liquidustemperatur dieser Hartlote ist jedoch deutlich über 1000°C. Die Verarbeitungstemperatur liegt 10°C bis 60°C über diesen Temperaturen und ist somit zu hoch für manche Grundwerkstoffe. Ferner ist der Gesamtmetalloidgehalt von B und Si hoch, so dass sich diese Legierungen nicht als duktile Folien herstellen lassen.

[0008] Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Hartlot auf Nickelbasis anzugeben, das in Form einer Lotpaste sowie als duktile Folie hergestellt werden kann.

[0009] Erfindungsgemäß ist ein Hartlot mit einer Zusammensetzung vorgesehen, das im Wesentlichen aus $\text{Fe}_a\text{Ni}_{\text{Rest}}\text{Si}_b\text{B}_c\text{M}_d$ mit $5 \leq a \leq 35$ Atom%; $1 \leq b \leq 15$ Atom%; $5 < c \leq 15$ Atom%; $0 \leq d \leq 4$ Atom%; Rest Ni und beiläufigen Verunreinigungen besteht und mit einer Liquidustemperatur $T_L \leq 1025^\circ\text{C}$. M ist eines oder mehrere der Elemente Co, Cr, Mn, Nb, Mo, Ta, Cu, Ag, Pd oder C.

[0010] In einer Ausführungsform ist ein Fe-Zusatz im System Ni-Si-B, wobei $M = 0$ Atom%, in Bereich von 5 Atom% bis 35 Atom%, vorzugsweise 6 Atom% bis 31 Atom% vorgesehen. Dieser Eisenzusatz führt zu einer Absenkung der Liquidus- und Solidustemperatur gegenüber dem eisenfreien Ni-Si-B System. Der Eisengehalt des erfindungsgemäßen Hartlots ist so ausgewählt, dass das Hartlot eine Liquidustemperatur $T_L \leq 1025^\circ\text{C}$, vorzugsweise von weniger als 1000°C, sogar weniger als 980°C aufweist. Die Verarbeitungstemperatur kann somit bei 1050°C oder niedriger liegen.

[0011] In einer Ausführungsform ist $0 < d \leq 4$. M kann eines oder mehrere der Elemente Co, Cr, Mn, Nb, Mo, Ta, Cu, Ag, Pd oder C, vorzugsweise Nb, Mn, Cr oder Mo, sein. Die Zusammensetzung des Hartlots ist so ausgewählt, dass das Hartlot eine Liquidustemperatur $T_L \leq 1025^\circ\text{C}$, vorzugsweise weniger als 1000°C, sogar weniger als 980°C aufweist. Die Verarbeitungstemperatur kann somit bei 1050°C oder niedriger liegen.

[0012] Eine niedrige Liquidustemperatur ist gewünscht, wenn die maximale Löttemperatur begrenzt ist. Dies ist zum Beispiel der Fall bei manchen industriellen Lötprozessen, insbesondere zum Fügen von Edelstahl-Grundwerkstoffen, da ab einer Temperatur von 1000°C eine unerwünschte Grobkornbildung des Grundwerkstoffs auftritt. Diese unerwünschte Grobkornbildung führt zu einer Absenkung der mechanischen Festigkeit des Grundwerkstoffs, die für manche technische Anwendung, wie zum Beispiel bei Wärmetauschern, kritisch ist. Dieses Problem wird durch das erfindungsgemäße Hartlot mit einer Liquidustemperatur T_L von $\leq 1025^\circ\text{C}$ signifikant reduziert.

[0013] In einem Ausführungsbeispiel ist ein Hartlot auf Nickel-Eisen-Basis vorgesehen, wobei das Hartlot einen Fe-Gehalt von $5 \leq a \leq 30$ Atom%, vorzugsweise $10 < a \leq 30$ Atom% aufweist. Die Rohstoffkosten der Hartlote mit einem erhöhten Eisengehalt sind reduziert, da der Nickelgehalt teilweise durch Eisen ersetzt ist.

[0014] Diese Hartlote können als Pulver oder Lotpaste sowie mittels Rascherstarrungstechnologie als amorphe, duktile Folie hergestellt werden. Diese Hartlote sind auch phosphorfrei, so dass die Bildung von sehr spröden intermetallischen Phosphiden vermieden wird. Der Einsatzbereich der erfindungsgemäßen Hartlote ist erweitert und die Lötnahte, die aus diesen Hartloten hergestellt sind, sind im Einsatz zuverlässig.

[0015] Die Elemente Bor und Silizium sind Metalloide und glasbildende Elemente und ermöglichen die Herstellung des Hartlots als eine amorphe, duktile Folie. Ein höherer Gehalt dieser Elemente führt zu einer Reduzierung der Schmelz- bzw. Liquidustemperatur. Wenn der Gehalt der glasbildenden Elemente einerseits zu gering ist, erstarren die Folien

kristallin und sind sehr spröde. Wenn der Gehalt der glasbildenden Elemente andererseits zu hoch ist, sind die Folien spröde und können für technische Prozesse nicht mehr verarbeitet werden.

[0016] Ferner wird der Gehalt der Metalloide so gewählt, dass die Legierungen mit der Rascherstarrungstechnologie als wenigstens teilamorphe duktile Folien hergestellt werden können. In weiteren Ausführungsformen weist das Hartlot

einen Si-Gehalt von $6 \leq b \leq 13$ Atom% und/oder einen B-Gehalt von $8 \leq c \leq 14$ Atom% auf.

[0017] In weiteren Ausführungsformen weist das erfindungsgemäße Hartlot eine Liquidustemperatur $T_L \leq 1000^\circ\text{C}$, vorzugsweise $\leq 980^\circ\text{C}$ auf.

[0018] Damit kann das Hartlot zuverlässig für industrielle Anwendungen, deren Maximallöttemperatur auf 1050°C begrenzt ist, eingesetzt werden und es kann zum Hartlöten von Teilen aus temperatursensiblen Werkstoffen, wie ausscheidungsangehärteten Ni-Superlegierungen, zum Beispiel IN718, sowie zum Hartlöten von hochwertigen Edelstählen verwendet werden.

[0019] Das erfindungsgemäße Hartlot lässt sich als Pulver sowie als amorphe, duktile Folie, beispielsweise mittels Rascherstarrungsverfahren herstellen. Das Hartlot nach einem der vorhergehenden Ausführungsbeispiele kann in Form einer Lotpaste sowie in Form einer amorphen, duktilen Hartlotfolie vorgesehen werden. Diese Hartlote sind somit in verschiedenen Formen herstellbar, die an unterschiedlichen Anwendungen angepasst und in einem breiteren Bereich eingesetzt werden können.

[0020] In einer Ausführungsform ist die Hartlotfolie bis zu 50 % amorph, vorzugsweise mindestens zu 80 % amorph.

[0021] Die erfindungsgemäßen Hartlotfolien können in dickeren Banddicken und größeren Bandbreiten als duktile Folien hergestellt werden. Die erfindungsgemäßen Hartlotlegierungen eignen sich somit vorzüglich dazu, mit Dicken von mehr als $20\text{ }\mu\text{m}$, vorzugsweise von $20\text{ }\mu\text{m} \leq D \leq 100\text{ }\mu\text{m}$, vorzugsweise von $40\text{ }\mu\text{m} \leq D \leq 100\text{ }\mu\text{m}$ und mit Breiten von mehr als 20 mm bzw. von $20\text{ mm} \leq B \leq 200\text{ mm}$ gegossen zu werden, was bei denen aus dem Stand der Technik bekannten Hartlotlegierungen auf Nickel-Basis sehr eingeschränkt möglich ist.

[0022] In einer Ausführungsform wird ein Wärmetauscher bereitgestellt, der mindestens eine Lötnaht aufweist, die mit einem Hartlot mit einer Zusammensetzung hergestellt ist, das im Wesentlichen aus $\text{Fe}_a\text{Ni}_{\text{Rest}}\text{Si}_b\text{B}_c\text{M}_d$ mit $5 \leq a \leq 35$ Atom%; $1 \leq b \leq 15$ Atom%; $5 < c \leq 15$ Atom%; $0 \leq d \leq 4$ Atom%; Rest Ni und beiläufigen Verunreinigungen besteht. Die Liquidustemperatur T_L ist $\leq 1025^\circ\text{C}$. M ist eines oder mehrere der Elemente Co, Cr, Mn, Nb, Mo, Ta, Cu, Ag, Pd oder C.

[0023] In einer weiteren Ausführungsform wird diese Lötnaht aus einem Hartlot mit dieser Zusammensetzung hergestellt, das in Form einer amorphen duktilen Hartlotfolie hergestellt wurde. Der Wärmetauscher kann mindestens eine Lötnaht aufweisen, die aus einem Hartlot oder aus einer amorphen duktilen Hartlotfolie nach einem der vorhergehenden Ausführungsformen hergestellt wurde. Die Lötnaht, die mit einer amorphen, duktilen Hartlotfolie hergestellt wurde, weist eine Dicke von mindestens $20\text{ }\mu\text{m}$ auf.

[0024] Die Lötnaht aus einer amorphen, duktilen Hartlotfolie unterscheidet sich von einer Lötnaht, die mittels kristallinem Pulver hergestellt wurde, durch die Größe der B- und Si-Hartphasen.

[0025] Ein Verfahren zum stoffschlüssigen Fügen zweier oder mehrerer Teile wird vorgesehen, das die folgenden Schritte aufweist. Ein Hartlot nach einem der vorherigen Ausführungsformen wird zwischen zwei oder mehreren zu fügenden Metallteilen eingebracht. Die zu fügenden Teile weisen eine höhere Schmelztemperatur als das Hartlot auf und können aus Edelstahl, einer Ni-Legierung, einer Co-Legierung, Kupfer oder einer Cu-Legierung sein. Der Lotverbund wird auf eine Temperatur oberhalb der Liquidustemperatur des Hartlots erwärmt und unter Ausbildung einer Hartlotverbindung zwischen den zu fügenden Teilen abgekühlt.

[0026] Ein weiteres Verfahren zum stoffschlüssigen Fügen zweier oder mehrerer Teile wird vorgesehen, das die folgenden Schritte aufweist. Eine amorphe, duktile Hartlotfolie nach einem der vorherigen Ausführungsformen wird zwischen zwei oder mehreren zu fügenden Metallteilen eingebracht. Die zu fügenden Teile weisen eine höhere Schmelztemperatur als die Hartlotfolie auf und können aus Edelstahl, einer ausscheidungsangehärteten Ni-Basis-Legierung, einer Ni-Legierung, einer Co-Legierung, Kupfer oder einer Cu-Legierung bestehen. Der Lotverbund wird auf eine Temperatur oberhalb der Liquidustemperatur der Hartlotfolie erwärmt und unter Ausbildung einer Hartlotverbindung zwischen den zu fügenden Teilen abgekühlt.

[0027] Die zu fügenden Teile sind vorzugsweise Teile eines Wärmetauschers oder Bauteile einer Brennstoffzelle oder einer Werkzeugform oder Spritzgussform.

[0028] Die erfindungsgemäßen Hartlote sowie Hartlotfolien können zur Herstellung einer oder mehrerer Lötnahte in einem Gegenstand verwendet werden. Der hartgelötete Gegenstand kann ein Wärmetauscher, ein Bauteil einer Brennstoffzelle oder eines Verbrennungsmotors oder eine Werkzeugform oder Spritzgussform sein.

[0029] Die erfindungsgemäßen Hartlotlegierungen werden in einer Durchführungsform des Verfahrens als amorphe, homogene und duktile Hartlotfolien mittels Rascherstarrung gefertigt. Dabei wird eine Metallschmelze aus einer Schmelze bestehend aus $\text{Fe}_a\text{Ni}_{\text{Rest}}\text{Si}_b\text{B}_c\text{M}_d$ mit $5 \leq a \leq 35$ Atom%; $1 \leq b \leq 15$ Atom%; $5 < c \leq 15$ Atom%; $0 \leq d \leq 4$ Atom%; Rest Ni und beiläufigen Verunreinigungen besteht. M ist eines oder mehrere der Elemente Co, Cr, Mn, Nb, Mo, Ta, Cu, Ag, Pd oder C. Diese Schmelze wird durch eine Gießdüse auf zumindest ein sich schnell drehendes Gießrad oder Gießtrommel gespritzt und unter einer Abkühlrate von mehr als $10^5\text{ }^\circ\text{C}/\text{sek}$ abgekühlt. Das gegossene Band wird dann typischerweise mit einer Temperatur zwischen 100°C und 300°C vom Gießrad abgelöst und direkt zu einem sogenannten

Coil oder auf einen Spulenkörper aufgewickelt, um eine amorphe, duktile Hartlotfolie mit einer Liquidustemperatur $T_L \leq 1025^\circ\text{C}$ anzugeben.

[0030] Bei einem weiteren Verfahren werden amorphe Hartlotfolien zum stoffschlüssigen Fügen zweier oder mehrerer Teile verwendet, wobei folgende Schritte vorgenommen werden:

- Bereitstellen einer Schmelze, bestehend aus $\text{Fe}_a\text{Ni}_{\text{Rest}}\text{Si}_b\text{B}_c\text{M}_d$ mit $5 \leq a \leq 35$ Atom%; $1 \leq b \leq 15$ Atom%; $5 < c \leq 15$ Atom%; $0 \leq d \leq 4$ Atom%; Rest Ni und beiläufigen Verunreinigungen besteht, wobei M eines oder mehrere der Elemente Co, Cr, Mn, Nb, Mo, Ta, Cu, Ag, Pd oder C ist,
- Herstellen einer amorphen Hartlotfolie mit einer Liquidustemperatur $T_L \leq 1025^\circ\text{C}$ durch Rascherstarren der Schmelze auf eine sich bewegende Abkühlfläche mit einer Abkühlgeschwindigkeit von mehr als ca. 10^5 °C/sek;
- Ausbilden eines Lotverbunds durch Einbringen der Hartlotfolie zwischen den zu fügenden Metallteilen;
- Erwärmen des Lotverbunds auf eine Temperatur oberhalb der Liquidustemperatur der Hartlotfolie;
- Abkühlen des Lotverbunds unter Ausbildung einer Verbindung zwischen den zu fügenden Metallteilen.

[0031] Die Liquidustemperatur der erfindungsgemäßen Hartlote kann bei weniger als 1000°C , vorzugsweise 980°C liegen. Mit dem erfindungsgemäßen Lötverfahren lassen sich Metallteile, insbesondere aus niedrig- und mittellegierten Stählen, Edelstahl und/oder Nickellegierungen, ausscheidungsgehärteten Ni-Basis-Legierungen und/oder Co-Legierungen stoffschlüssig fügen, bei denen eine unerwünschte thermisch induzierte Veränderung, wie zum Beispiel eine Grobkornbildung bei Temperaturen oberhalb 1000°C auftritt. Die damit verbundene Verschlechterung der mechanische Festigkeit dieser Grundwerkstoffe kann somit vermieden werden. Es kommen dabei typischerweise Teile in Betracht, die zu Wärmetauschern oder verwandten Produkten verbaut werden.

[0032] Die Erfindung wird im Folgenden anhand von Beispielen und Vergleichsbeispielen eingehend beschrieben.

Figur 1 zeigt die Solidus- und Liquidustemperatur von Hartlotfolien verschiedener Zusammensetzungen nach einer ersten Ausführungsform, und

Figur 2 zeigt die Liquidustemperatur von Hartlotfolien mit einem und ohne einem Chromzusatz.

[0033] In der ersten Ausführungsform werden Hartlotfolien auf Ni-Basis mit verschiedenen Zusammensetzungen mit der Rascherstarrungstechnologie hergestellt. Die Grundzusammensetzung ist $\text{N}_{\text{Rest}}\text{Fe}_x\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$ und Folien mit einem Eisengehalt von 0, 6, 11, 16, 21, 26, 31 und 52 Atom% wurden hergestellt. Die Folien weisen jeweils eine Breite von 25 mm und eine Dicke von $25\text{ }\mu\text{m}$ auf und sind duktil und wenigstens teilamorph.

[0034] Im Gegensatz zu reinen Metallen oder ideal eutektischen Legierungen schmelzen Hartlotlegierungen nicht an einem Schmelzpunkt, sondern zeigen durch ihre Zusammensetzung ein Schmelzintervall, welches durch die Solidustemperatur, bei der das Lot aufzuschmelzen beginnt, und die Liquidustemperatur, bei der das Lot vollständig schmelzflüssig ist, begrenzt wird. Typischerweise liegt die ideale Verarbeitungs- und damit Löttemperatur der Hartlotlegierung 10°C bis 60°C oberhalb der Liquidustemperatur.

[0035] Die Solidustemperatur und die Liquidustemperatur der Hartlotfolien werden mittels eines Differential Scanning Calorimetry (DSC)-Verfahrens bestimmt und die Werte sind in der Figur 1 sowie in der Tabelle 1 gezeigt.

[0036] Aus der Figur 1 sowie der Tabelle 1 ist erkennbar, dass die vergleichsfolie ohne Eisen eine Liquidustemperatur von 1036°C aufweist. Durch einen Eisen-Gehalt im Bereich von ungefähr 5 Atom% bis ungefähr 35 Atom% sinkt die Solidustemperatur und die Liquidustemperatur. Die Legierungen 2 bis 7 der Tabelle 1 weisen eine Liquidustemperatur von weniger als 1025°C und einen Eisengehalt im Bereich von 6 Atom% bis 31 Atom% auf.

[0037] Bei einem Eisengehalt von 21 Atom% ist die Solidustemperatur 958°C und die Liquidustemperatur 973°C und bei einem Eisengehalt von 26 Atom% ist die Solidustemperatur 955°C und die Liquidustemperatur 976°C . Bei einem Eisengehalt von 16 Atom% ist die Solidustemperatur 968°C und die Liquidustemperatur 976°C . Die niedrige Liquidustemperatur der Folien mit einem Eisengehalt im Bereich von 5 bis 35 Atom% ermöglicht eine niedrigere Verarbeitungstemperatur, so dass diese Hartlotfolien bei temperatursensiblen Grundwerkstoffen, wie Edelstählen und ausscheidungsgehärteten Ni-Superlegierungen eingesetzt werden können.

[0038] Bei der Verwendung eines Eisengehalts im Bereich von 5 bis 35, vorzugsweise 10 bis 30 Atom% kann eine Hartlotfolie auf Nickelbasis angegeben werden, die eine niedrigere Verarbeitungstemperatur aufweist als die Verarbeitungstemperatur der eisenfreie Folie. Die Rohstoffkosten der Folien werden auch wegen des Teilersatzes von Nickel durch Eisen reduziert. Gleichzeitig wird ein höherer Gehalt von B und Si vermieden, um die Liquidus- und Verarbeitungstemperatur zu reduzieren, so dass eine spröde Lötnaht, die auf Grund eines hohen Metalloidgehalts auftreten kann, vermieden wird. Diese Hartlotlegierungen sind auch phosphorfrei, so dass die Bildung ungewünschter spröder intermetallischer Phosphide in der Lötnaht vermieden werden.

[0039] In der zweiten Ausführungsform werden verschiedene Hartlotlegierungen auf Nickel-Eisen-Basis und Hartlotfolien auf Nickel-Eisen-Chrom-Basis hergestellt.

[0040] Die Legierungen der zweiten Ausführungsform werden mit der Rascherstarrungstechnologie hergestellt und die dadurch hergestellten Folien weisen eine Breite von 25 mm und eine Dicke von 25 µm auf und sind duktil und wenigstens teilamorph.

[0041] Die Liquidustemperatur der Folien wird mittels eines DSC-Verfahrens bestimmt. In der Figur 2 und in der Tabelle 2 ist die Liquidustemperatur von zwei Folien gezeigt. Die erste Folie weist eine Zusammensetzung von $\text{Ni}_{52}\text{Fe}_{26}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$ auf und ist somit chromfrei. Die zweite Folie weist eine Zusammensetzung von $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{24}\text{Cr}_5\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$ und somit 5 Atom% Chrom auf. Die Liquidustemperatur der ersten Hartlotfolie ohne Chrom liegt bei 975°C und die Liquidustemperatur der zweiten Hartlotfolie mit 5 Atom% Chrom liegt bei 1075°C. Eine Liquidustemperatur von 1075°C führt zu einer Verarbeitungstemperatur, die während des Fügeprozesses bei vielen zu lötenden Werkstoffen bereits zu gravierenden Veränderungen der Eigenschaften, beispielsweise zur Grobkornbildung und zu einer niedrigeren mechanische Festigkeit führt.

[0042] In einer dritten Ausführungsform werden Hartlotfolien der Zusammensetzung $\text{Ni}_{\text{Rest}}\text{Fe}_{25}\text{Si}_{11}\text{B}_{11}\text{M}_1$ mit der Rascherstarrungstechnologie hergestellt, wobei M eines der Elemente Nb, Mn, Cr und Mo ist. Folien mit jeweils 1,0 Atom% von Nb, Mn, Cr und Mo wurden hergestellt. Eine Vergleichsfolie mit einer Zusammensetzung von $\text{Ni}_{\text{Rest}}\text{Fe}_{25}\text{Si}_{11}\text{B}_{11}$ wurde auch hergestellt. Die Folien weisen jeweils eine Breite von 25 mm und eine Dicke von 25 µm auf und sind duktil und wenigstens teilamorph.

[0043] Die Solidustemperatur und die Liquidustemperatur der Hartlotfolien werden mittels eines Differential Scanning Calorimetry (DSC)-Verfahrens bestimmt und die Werte sind in der Tabelle 3 gezeigt.

[0044] Die Liquidustemperatur der vier Legierungen 2 bis 5 ist jeweils weniger als 1000°C. Die gewünschte niedrige Liquidustemperatur, die bei der binäre Legierung 1 mit einer Zusammensetzung von $\text{Ni}_{\text{Rest}}\text{Fe}_{25}\text{Si}_{11}\text{B}_{11}$ vorgesehen ist, wird beibehalten.

[0045] Bei der Legierung 3 mit einem Gehalt von 1,0 Atom% Mn ist die Liquidustemperatur von 970°C etwas niedriger als die Liquidustemperatur von 973°C der Vergleichsfolie 1. Zusätze von 1,0 Atom% Nb, Cr oder Mo führen zu einer Liquidustemperatur von 975°C, die nur 2 Grad höher liegt als die Liquidustemperatur der Vergleichsfolie 1.

Tabelle 1 Liquidus- und Solidustemperaturen von wenigstens teilamorphen Hartlotfolien hergestellt mit der Rascherstarrungstechnologie der Zusammensetzung $\text{Ni}_{\text{Rest}}\text{Fe}_x\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$.

Legierung	Ni (at.%)	Fe (at.%)	Si (at.%)	B (at.%)	Solidustemperatur (°C)	Liquidustemperatur (°C)
1	Rest	0	10	12	994	1036
2	Rest	6	10	12	983	994
3	Rest	11	10	12	971	980
4	Rest	16	10	12	968	976
5	Rest	21	10	12	958	973
6	Rest	26	10	12	955	976
7	Rest	31	10	12	958	1007
8	Rest	52	10	12	999	1108

Tabelle 2 Liquidustemperatur von Ni-Fe-Hartlotfolien mit 0 und 5 at.% Chrom.

Legierung	Zusammensetzung (at.%)	Liquidustemperatur (°C)
1	NiRest-Fe26-Cr0-Si10-B12	975
2	NiRest-Fe24-Cr5-Si10-B12	1075

Tabelle 3 Liquidus- und Solidustemperaturen von wenigstens teilamorphen Hartlotfolien hergestellt mit der Rascherstarrungstechnologie der Zusammensetzung $\text{Ni}_{\text{Rest}}\text{Fe}_{25}\text{Si}_{10}\text{B}_{12}\text{M}_1$.

Legierung	Ni (at.%)	Fe (at.%)	Si (at.%)	B (at.%)	M (at.%)	Solidustemperatur (°C)	Liquidustemperatur (°C)
1	Rest	25	11	11	0	955	973
2	Rest	25	11	11	1,0 Nb	955	975

(fortgesetzt)

Legierung	Ni (at.%)	Fe (at.%)	Si (at.%)	B (at.%)	M (at.%)	Solidustemperatur (°C)	Liquidustemperatur (°C)
3	Rest	25	11	11	1,0 Mn	950	970
4	Rest	25	11	11	1,0 Cr	966	975
5	Rest	25	11	11	1,0 Mo	962	975

Patentansprüche

1. Hartlot mit einer Zusammensetzung, die im Wesentlichen aus $\text{Fe}_a\text{Ni}_{\text{Rest}}\text{Si}_b\text{B}_c\text{M}_d$ mit $5 \leq a \leq 35$ Atom%; $1 \leq b \leq 15$ Atom%; $5 < c \leq 15$ Atom%; $0 \leq d \leq 4$ Atom%; Rest Ni und beiläufigen Verunreinigungen besteht, wobei M eines oder mehrere der Elemente Co, Cr, Mn, Nb, Mo, Ta, Cu, Ag, Pd oder C ist, und mit einer Liquidustemperatur $T_L \leq 1025^\circ\text{C}$.
2. Hartlot nach Anspruch 1
gekennzeichnet durch
einen Si-Gehalt von $6 \leq b \leq 13$ Atom%.
3. Hartlot nach Anspruch 1 oder Anspruch 2
gekennzeichnet durch
einen B-Gehalt von $8 \leq c \leq 14$ Atom%.
4. Hartlot nach einem der Ansprüche 1 bis 3
gekennzeichnet durch
einen Fe-Gehalt von $5 \leq a \leq 30$ Atom%.
5. Hartlot nach Anspruch 4
gekennzeichnet durch
einen Fe-Gehalt von $10 \leq a \leq 30$ Atom%.
6. Hartlot nach einem der Ansprüche 1 bis 5
gekennzeichnet durch
eine Liquidustemperatur $T_L \leq 1000^\circ\text{C}$.
7. Hartlot nach Anspruch 6,
gekennzeichnet durch
eine Liquidustemperatur $T_L \leq 980^\circ\text{C}$.
8. Amorphe, duktile Hartlotfolie mit einer Zusammensetzung, die im Wesentlichen aus $\text{Fe}_a\text{Ni}_{\text{Rest}}\text{Si}_b\text{B}_c\text{M}_d$ mit $5 \leq a \leq 35$ Atom%; $1 \leq b \leq 15$ Atom%; $5 < c \leq 15$ Atom%; $0 \leq d \leq 4$ Atom%; Rest Ni und beiläufigen Verunreinigungen besteht, wobei M eines oder mehrere der Elemente Co, Cr, Mn, Nb, Mo, Ta, Cu, Ag, Pd oder C ist, und mit einer Liquidustemperatur $T_L \leq 1025^\circ\text{C}$.
9. Amorphe, duktile Hartlotfolie nach Anspruch 8
gekennzeichnet durch
einen Si-Gehalt von $6 \leq b \leq 13$ Atom%.
10. Amorphe, duktile Hartlotfolie nach Anspruch 8 oder Anspruch 9
gekennzeichnet durch
einen B-Gehalt von $8 \leq c \leq 14$ Atom%.
11. Amorphe, duktile Hartlotfolie nach einem der Ansprüche 8 bis 10
gekennzeichnet durch

einen Fe-Gehalt von $5 \leq a \leq 30$ Atom%.

12. Amorphe, duktile Hartlotfolie nach Anspruch 11

gekennzeichnet durch

einen Fe-Gehalt von $10 \leq a \leq 30$ Atom%.

13. Amorphe, duktile Hartlotfolie nach einem der Ansprüche 8 bis 12,

dadurch gekennzeichnet, dass

die Hartlotfolie zu mindestens 80% amorph ist.

14. Amorphe, duktile Hartlotfolie nach einem der Ansprüche 8 bis 13,

gekennzeichnet durch

eine Liquidustemperatur $T_L \leq 1000^\circ\text{C}$.

15. Amorphe, duktile Hartlotfolie nach Anspruch 14,

gekennzeichnet durch

eine Liquidustemperatur $T_L \leq 980^\circ\text{C}$.

16. Amorphe, duktile Hartlotfolie nach einem der Ansprüche 8 bis 15,

gekennzeichnet durch

eine Dicke D, wobei $10 \mu\text{m} \leq D \leq 100 \mu\text{m}$.

17. Amorphe, duktile Hartlotfolie nach Anspruch 16

gekennzeichnet durch

eine Dicke D von $40 \mu\text{m} \leq D \leq 100 \mu\text{m}$.

18. Amorphe, duktile Hartlotfolie nach einem der Ansprüche 8 bis 17,

gekennzeichnet durch

eine Breite B von $20 \text{ mm} \leq B \leq 200 \text{ mm}$.

19. Amorphe, duktile Hartlotfolie nach Anspruch 18

gekennzeichnet durch

eine Breite B von $40 \text{ mm} \leq B \leq 200 \text{ mm}$.

20. Ein Wärmetauscher mit mindestens einer Lötnaht hergestellt mit einem Hartlot nach einem der Ansprüche 1 bis 7.

21. Ein Wärmetauscher mit mindestens einer Lötnaht hergestellt mit einer Hartlotfolie nach einem der Ansprüche 8 bis 15,

dadurch gekennzeichnet, dass

die Lötnaht $> 20 \mu\text{m}$ ist.

22. Verfahren zum stoffschlüssigen Fügen zweier oder mehrerer Teile mit folgenden Schritten:

- Einbringen eines Hartlots nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zwischen zwei oder mehreren zu fügenden Teilen, wobei die zu fügenden Teile eine höhere Schmelztemperatur als das Hartlot aufweisen;
- Erwärmen des Lotverbundes auf eine Temperatur oberhalb der Liquidustemperatur des Hartlots;
- Abkühlen des Lotverbundes unter Ausbildung einer Hartlotverbindung zwischen den zu fügenden Teilen.

23. Verfahren zum stoffschlüssigen Fügen zweier oder mehrerer Metallteile nach Anspruch 22,

dadurch gekennzeichnet, dass

die zu fügenden Teile Teile eines Wärmetauscher oder einer Brennstoffzelle sind.

24. Verfahren zum stoffschlüssigen Fügen zweier oder mehrerer Teile mit folgenden Schritten:

- Einbringen einer amorphen, duktilen Hartlotfolie nach einem der Ansprüche 8 bis 19 zwischen zwei oder mehreren zu fügenden Teilen, wobei die zu fügenden Teile eine höhere Schmelztemperatur als die Hartlotfolie aufweisen;
- Erwärmen des Lotverbundes auf eine Temperatur oberhalb der Liquidustemperatur der Hartlotfolie;
- Abkühlen des Lotverbundes unter Ausbildung einer Hartlotverbindung zwischen den zu fügenden Teilen.

25. Verfahren zum stoffschlüssigen Fügen zweier oder mehrerer Metallteile nach Anspruch 24, **dadurch gekennzeichnet, dass** die zu fügenden Teile Teile eines Wärmetauscher oder einer Brennstoffzelle sind.

26. Verfahren zum stoffschlüssigen Fügen zweier oder mehrerer Teile mit folgenden Schritten:

- Bereitstellen einer Schmelze bestehend aus $\text{Fe}_a\text{Ni}_{\text{Rest}}\text{Si}_b\text{B}_c\text{M}_d$ mit $5 \leq a \leq 35$ Atom%; $1 \leq b \leq 15$ Atom%; $5 < c \leq 15$ Atom%; $0 \leq d \leq 4$ Atom%; Rest Ni und beiläufigen Verunreinigungen, wobei M eines oder mehrere der Elemente Co, Cr, Mn, Nb, Mo, Ta, Cu, Ag, Pd oder C ist,
- Herstellen einer amorphen duktilen Hartlotfolie mit einer Liquidustemperatur $T_L \leq 1025^\circ\text{C}$ durch Rascherstarren der Schmelze auf einer sich bewegenden Abkühlfläche mit einer Abkühlgeschwindigkeit von mehr als ca. 10^5 $^\circ\text{C}/\text{sek}$;
- Ausbilden eines Lotverbunds durch Einbringen der Hartlotfolie zwischen den zu fügenden Teilen;
- Erwärmen des Lotverbundes auf eine Temperatur oberhalb der Liquidustemperatur der Hartlotfolie;
- Abkühlen des Lotverbundes unter Ausbildung einer Hartlotverbindung zwischen den zu fügenden Teilen.

27. Verfahren zum Herstellen einer amorphen duktilen Hartlotfolie mit folgenden Schritten:

- Bereitstellen einer Schmelze bestehend aus $\text{Fe}_a\text{Ni}_{\text{Rest}}\text{Si}_b\text{B}_c\text{M}_d$ mit $5 \leq a \leq 35$ Atom%; $1 \leq b \leq 15$ Atom%; $5 < c \leq 15$ Atom%; $0 \leq d \leq 4$ Atom%; Rest Ni und beiläufigen Verunreinigungen, wobei M eines oder mehrere der Elemente Co, Cr, Mn, Nb, Mo, Ta, Cu, Ag, Pd oder C ist,
- Herstellen einer amorphen duktilen Hartlotfolie mit einer Liquidustemperatur $T_L \leq 1025^\circ\text{C}$ durch Rascherstarren der Schmelze auf einer sich bewegenden Abkühlfläche mit einer Abkühlgeschwindigkeit von mehr als ca. 10^5 $^\circ\text{C}/\text{sek}$.

28. Verwendung eines Hartlots nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zum Hartlöten zweier oder mehrerer Teile eines Wärmetauschers oder einer Brennstoffzelle oder einer Werkzeugform oder einer Spritzgussform.

29. Hartgelöteter Gegenstand

dadurch gekennzeichnet, dass

mindestens eine Lötnaht aus einem Hartlot nach einem der Ansprüche 1 bis 7 hergestellt ist.

30. Hartgelöteter Gegenstand nach Anspruch 29, für die Verwendung als Wärmetauscher oder Komponente einer Brennstoffzelle.

31. Hartgelöteter Gegenstand nach Anspruch 29, für die Verwendung als Werkzeugform oder Spritzgussform.

32. Verwendung eines Hartlots nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zum stoffschlüssigen Fügen zweier oder mehrerer Teile aus Edelstahl oder einer Ni-Legierung oder einer ausscheidungsgehärteten Ni-Basis-Legierung oder einer Co-Legierung oder Kupfer oder einer Cu-Legierung.

33. Verwendung eines Hartlots nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zum Herstellen eines Wärmetauschers oder Komponenten einer Brennstoffzelle.

34. Verwendung eines Hartlots nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zum Herstellen einer Werkzeugform oder einer Spritzgussform.

35. Verwendung einer amorphen duktilen Hartlotfolie nach einem der Ansprüche 8 bis 19 zum Hartlöten zweier oder mehrerer Teile eines Wärmetauschers oder einer Brennstoffzelle.

36. Verwendung einer amorphen duktilen Hartlotfolie nach einem der Ansprüche 8 bis 19 zum Hartlöten zweier oder mehrerer Teile einer Werkzeugform oder einer Spritzgussform.

37. Hartgelöteter Gegenstand

dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Lötnaht aus einer amorphen duktilen Lotfolie nach einem der Ansprüche 8 bis 19 hergestellt ist.

38. Hartgelöteter Gegenstand nach Anspruch 37, für die Verwendung als Wärmetauscher oder Komponente einer

Brennstoffzelle.

39. Hartgelöteter Gegenstand nach Anspruch 37, für die Verwendung als Werkzeugform oder Spritzgussform.

5 **40.** Verwendung einer Hartlotfolie nach einem der Ansprüche 8 bis 19 zum stoffschlüssigen Fügen zweier oder mehrerer Teile aus Edelstahl oder einer Ni-Legierung oder einer ausscheidungsgehärteten Ni-Basis-Legierung oder einer Co-Legierung oder Kupfer oder einer Cu-Legierung.

10 **41.** Verwendung einer Hartlotfolie nach einem der Ansprüche 8 bis 19 zum Herstellen eines Wärmetauschers oder Komponente einer Brennstoffzelle.

15

20

25

30

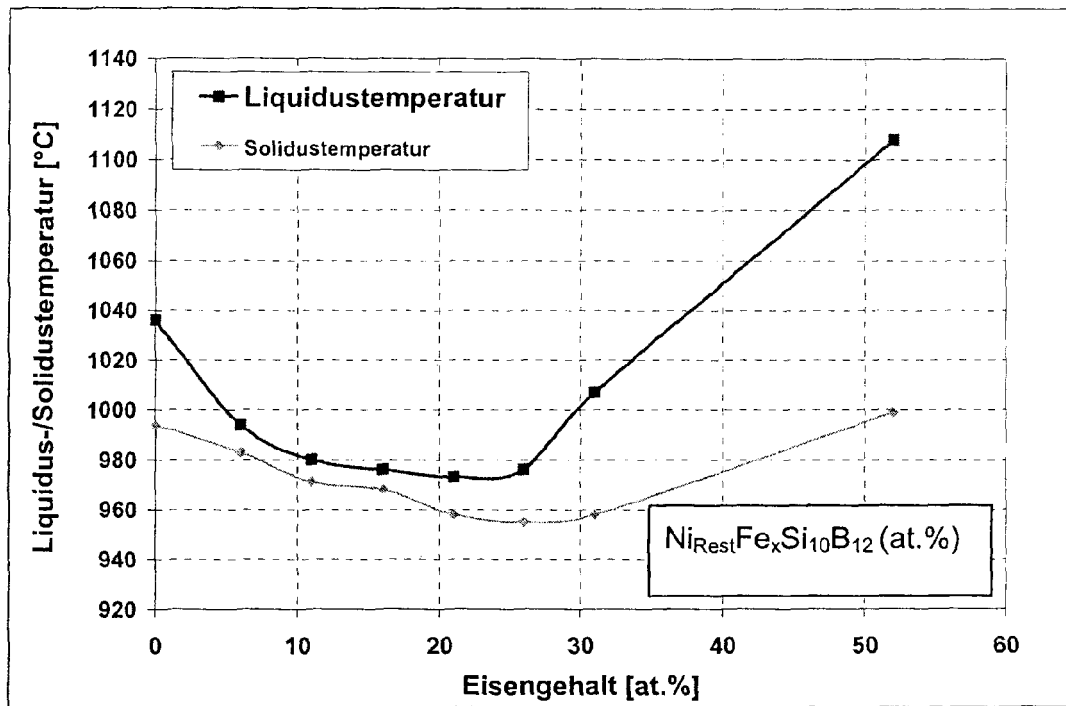
35

40

45

50

55



Figur 1: Liquidus- und Solidustemperaturen von wenigstens teilamorphen Hartlotfolien hergestellt mit der Rascherstarrungstechnologie der Zusammensetzung $\text{Ni}_{\text{Rest}}\text{Fe}_x\text{Si}_{10}\text{B}_{12}$ (Zusammensetzung in at.%)

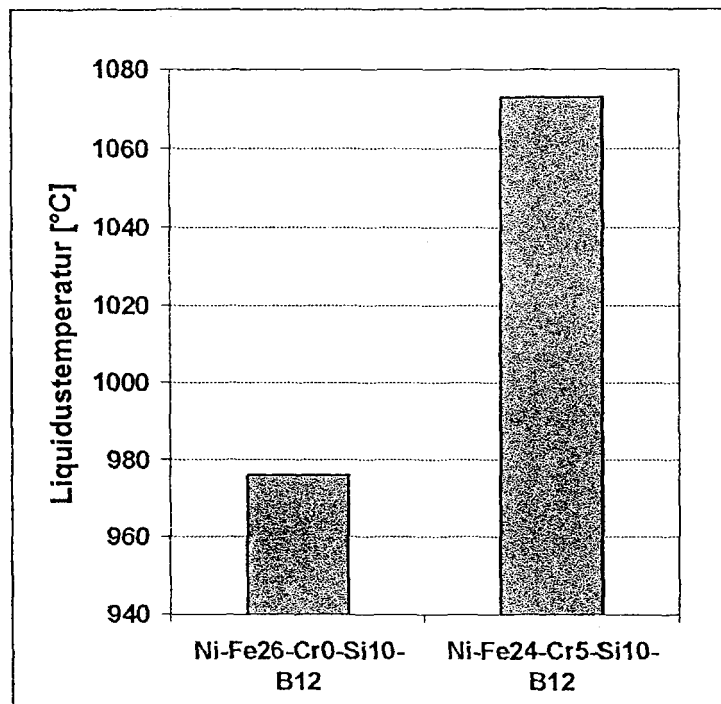


Fig. 2: Liquidustemperatur von Ni-Fe-Hartlotfolien mit 0 und 5 at.% Chrom

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 4402742 A [0007]