

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B23K 35/22 (2006.01)

B23K 31/00 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02154548.0

[45] 授权公告日 2006年5月3日

[11] 授权公告号 CN 1254346C

[22] 申请日 2002.10.9 [21] 申请号 02154548.0

[30] 优先权

[32] 2001.10.9 [33] JP [31] 310937/01

[71] 专利权人 株式会社微笑智能

地址 日本东京都

[72] 发明人 山崎敬久 铃村晓男

审查员 王伟

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 温大鹏

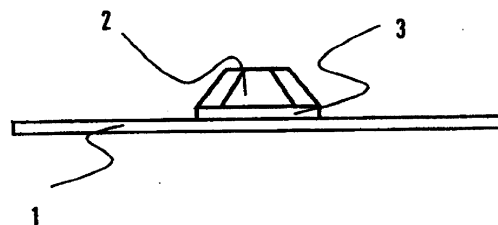
权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 3 页

## [54] 发明名称

钎焊的钻石和钎焊钻石的方法

## [57] 摘要

当将一颗钻石钎焊到金属基材上时,在具备稳固钎焊强度的同时,钻石的接合界面不会被腐蚀,这样可以获得良好的固定以及美丽的外观。使用一种钎料,其含有选自金和银的至少一种,以及铜作为主要成分,其中钎料还含有 0.001% 到 5 质量% 的钒。优选地,钒的含量不超过 2.0 质量%,更优选钒的含量不超过 0.5 质量%。使用这种钎料时,可以从钻石的一侧进行钎料的冷却以进行单向固化,在钻石的接合界面上能够容易地形成岛状碳化钒,并由此获得稳固钎焊强度以及美丽外观的界面。此外,能够通过通常的固化方法实现牢固的钎焊。



1. 一种钎焊的钻石，包括：  
金属基材，  
5 采用钎料被钎焊在所述金属基材上的钻石，所述钎料在金属基材和钻石之间，其基本含有 0.001 质量%到 2.0 质量%的钒，其余的是由选自金和银的至少一种以及铜组成的主要成分，其中  
钎料在钻石与钎料的接合界面上沉淀有小岛状的碳化钒，所述接合界面的粗糙度小于那些产生大量散射光线从而呈现黑色的接合界面的粗糙度。
- 10 2. 如权利要求 1 所述的钎焊的钻石，其特征在于，所述主要成分是金和/或银的至少一种以及铜组成的共晶组分。
3. 如权利要求 2 所述的钎焊的钻石，其特征在于，所述主要成分是银和铜组成的共晶组分。
4. 如权利要求 2 所述的钎焊的钻石，其特征在于，所述主要成分是银、  
15 金和铜组成的共晶组分。
5. 如权利要求 1—4 中任一项所述的钎焊的钻石，其特征在于，在所述钎料中含钒量为 0.001 质量%到 0.5 质量%。
6. 如权利要求 5 所述的钎焊的钻石，其特征在于，所述沉淀的小岛状的碳化钒的面积小于所述接合界面面积的 23%。
- 20 7. 一种钎焊钻石的方法，包括如下步骤：  
将钎料放置在准备接合的金属基材上，所述钎料含有 0.001 质量%到 2.0 质量%的钒，并且还含有由选自金和银的至少一种以及铜组成的主要成分；  
将钻石放置于其上；  
加热并熔化钎料；和  
25 然后冷却以固化钎料，并且在钻石与钎料的接合界面上沉淀小岛状的碳化钒，以提供粗糙度小于那些产生大量散射光线从而呈现黑色的接合界面的粗糙度的接合界面。
8. 如权利要求 7 所述的钎焊钻石的方法，其特征在于，钎料在比该钎料熔点高 10K 或更高的温度下被加热。
- 30 9. 如权利要求 7 所述的钎焊钻石的方法，其特征在于，钎料中钒含量为

0.001 质量%到 0.5 质量%。

10. 如权利要求 9 所述的钎焊钻石的方法，其特征在于，所述将钎料放置在准备接合的金属基材上的步骤包括：

在金属基材上提供由选自金和银的至少一种以及铜组成的多个板，

5 在所述板之间提供含钒量占总钎料 0.001 质量%到 0.5 质量%的钒的氢化物。

11. 如权利要求 7—10 中任一项所述的钎焊钻石的方法，其特征在于，在钎料被加热并熔化后，在钻石的一侧进行冷却以固化钎料。

## 钎焊的钻石和钎焊钻石的方法

### 5 技术领域

本发明是关于钎焊钻石和金属所使用的钎料以及使用这种钎料的钎焊方法。

### 背景技术

在钻石零件、钻石工具、陶瓷工具等诸多实例中，钻石或陶瓷通常被固定  
10 在金属制的基材上，如基座和柱柄。使用含有金属钛的铜银共晶钎料用于固定。含有金属钛的铜银共晶钎料称为 TiCuSi1，钛金属分布在含有铜银共晶成分的合金中成为薄片碎片。使用铜银共晶钎料钎焊到基材上的钻石或陶瓷的强度比使用胶粘剂等的要高。

已知在使用 TiCuSi1 钎料连接钻石与金属基座时，钻石的钎焊表面呈现黑  
15 色。由于从钻石的上表面能够看到呈现黑色的钎焊表面，因此钛铜银 (TiCuSi1) 材料在钻石零件的使用中不是优选的。但是，使用钛铜银连接的陶瓷制品中的大多数颜色变化是可以被忽略的。

在使用钛铜银连接钻石时，钎料中的钛与钻石中的碳发生反应形成碳化  
20 钛，同时存在于钻石和钎料之间的碳化钛将二者结合在一起。很明显，形成的碳化钛使钻石表面变得不规则，因此光在其上散射时钻石的连接表面就呈现了黑色。

同时，钛铜银钎料也广泛应用于钻石工具的制造，已知这种钎料有时会产生  
25 低的连接强度。当使用低的连接强度的工具加工金属制品时，钻石有时会在工具上移动使金属制品与柱柄之间接触，产品和工具可能都受到损坏。即使碰巧在钻石和柱柄之间存在低的接合强度，这种缺陷也会被认为是钎焊技术不当而没有充分追究其原因。

### 发明概要

因此，本发明的首要目的是提供一种钎料，当钻石被钎焊到金属基座上时  
它能够提供稳固的接合强度，以及提供一种使用这种钎料的钎焊方法。

30 同时，本发明的另一个目的是提供一种适合接合作为装饰品的钻石的钎

料, 这种钎料不会使接合界面呈现黑色, 以及提供一种使用这种填料的钎焊方法。

作为对适合接合钻石的钎料和优选接合界面的研究结果, 本发明是在对钎焊中接合界面的理论分析的基础上完成的。

- 5 本发明的一种钎料是一种含有选自金和银的至少一种, 以及铜作为主要组分的钎料, 还可含有 0.001 至 5 质量%的钒。优选的是其含有 0.001 至 2.0 质量%的钒。更优选的是其含有 0.001 至 0.5 质量%的钒。

- 在本发明的钎料中, 为将钻石钎焊到金属基座上, 钒的含量最优选范围是不少于 0.001 质量%, 并不大于 0.5 质量%。当钒的含量超过了 0.5 质量%时, 10 可观察到残余的未熔化的钒会在连接界面上形成微斑。然而, 只要含量不超过 2.0 质量%, 仅在宏观上呈现黑色的程度是不显著的。尽管当钒的含量超过 2.0 % 重量时能够钎焊钻石, 但这不是必需的。当钒的含量超过 2.0 质量%, 多余的钒会析出, 因而破坏接合界面中钎料的金属光泽。考虑到钒在钎料中容易离析, 当美丽的外观不很重要时, 钒的含量可达到 5 质量%。

- 15 在本发明的一种钎料中, 选自金和银的至少一种以及铜优选被包含在共晶组分中。

- 在本发明钎料中, 钒的氢化物可当作钒使用, 此外在使用这种钎料时, 钒的氢化物是以含钒量占填料总重 0.001 至 2.0 质量%的形式加入钎料板之间, 这种钎料板含有选自金和银的至少一种以及铜作为主要组分或成分。这种钎料 20 优选含有 0.001 至 0.5 质量%的钒。由于钒在钎料中分布均匀, 在将钒的氢化物当作钒使用时, 钒的量定为最多 2.0 质量%。

- 在本发明钎焊钻石的方法中, 将含有选自金和银的至少一种和铜作为主要成分, 以及含有 0.001 至 5 质量%钒的钎料放置于金属基座上准备钎焊, 将钻石放在其上, 然后加热并熔化钎料, 钎料冷却从而固化在钻石与金属基座之间。 25 本方法中, 可以使用这种钎料板作为钎料, 其中将含钒量占总钎料 0.001 至 2.0 质量%的钒的氢化物放置在钎料板之间, 该钎料板含有选自金和银的至少一种, 以及铜作为主要成分。在钎料中, 优选钒含量为 0.001 至 0.5 质量%。钎焊时加热钎料的温度优选为高于钎料熔点 10K 或更多。此外, 根据本发明的钎焊钻石方法, 优选在加热和熔融钎料后, 从钻石的一侧进行冷却以固化钎料。 30 也就是优选在钻石的一侧进行单向性的钎料固化。

当应用本发明的方法钎焊一颗钻石时，在钻石与钎料连接的界面上会形成小岛状的碳化钒。小岛状的碳化钒坚固地接合于钻石上，因而钻石被固定在钎料上。由于钻石表面没有被侵蚀，也没有形成大面积不规则形状，所以界面具有美丽的外观。

#### 5 附图说明

图1 根据本发明，使用钎料将钻石钎焊在金属基座上的侧视图；

图2 根据本发明钎焊钻石界面模型的平面图；

图3 根据本发明钎焊钻石界面模型的剖视图；

图4 说明应用本发明方法钎焊钻石实例的分解透视图；

10 图5 本发明使用的钎焊设备的前视图。

#### 具体实施例说明

图1所示为使用本发明的钎料将钻石钎焊到金属基座上的侧视图。图中附图标记1表示金属基座，2表示被钎焊的钻石，3表示钎料。在钎料3中，银铜共晶钎料含有0.001至5质量%，优选不超过2.0质量%的钒。当使用钎料将钻石钎焊到金属基座上时，在钎料与钻石连接的界面之间，钻石中的碳会与钎料中的钒发生反应形成反应产物，如碳化钒（VC）。显然结晶的碳化钒与钻石平面（111）晶格之间的位错很小。这种晶格中小的位错提供了晶格之间坚固的连接。

使用晶格位错  $\eta$  来描述薄层的生长，由下式表示。

$$20 \quad \eta = \frac{\sigma_{ff}}{\sigma_{ss}} - 1$$

此式中  $\sigma_{ss}$  表示钻石底层的原子间距， $\sigma_{ff}$  表示沉积薄层的原子间距。表1所示为碳化钒与碳化钛和碳化锆的晶格位错  $\eta$ 。

表1

碳化物	$\eta$
碳化钒	0.1607
碳化钛	0.2125
碳化锆	0.3141

如表1所示，其中碳化钒的晶格位错最小，由此可知碳化钒的位错能够增加它与钻石钎焊的强度。

图 2 的模型中对接合部分结构的详细描述清楚地显示了碳化钒 35 在钎料 3 与钻石 2 的界面区内优选形成岛状。岛状碳化钒的直径大约 100 纳米，厚度约 10 纳米。在得到的这种结构中，银-铜钎料中的银沉积在岛状的碳化钒上，而铜接合到碳化钒小岛之间的钻石上。图 3 的模型显示了接合部分的交联结构。

5 在钻石的接合界面上，碳化钒形成小岛状，由此钻石被牢固地钎焊在填料上，同时钻石表面未被碳化钒腐蚀而保持了美丽的外观。

为了讨论加入金属元素对金属或合金熔点降低的影响，对这种模型可以通过引入平面失谐度来更好的理解。可以将原子的三维间距取平均值得到平面失谐度  $\delta$ ，同时平面失谐度  $\delta$  也可用于具有不同晶体结构的基材，平面失谐度  $\delta$  10 由以下方程式表示。

$$\delta = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \frac{|d_{[uvw]}^c \cos \theta - d_{[uvw]}^s|}{d_{[uvw]}^c}$$

在方程式中， $d_{[uvw]}^c$  表示非均匀晶核（添加的金属）的低标准面上的最小原子间距， $d_{[uvw]}^s$  表示固体晶体（基材金属）低标准面上的最小原子间距， $\theta$  表示两种最近取向物质之间的夹角。当有一种液体金属优先固化被检测到 15 时，上述方程式中就要引入化合物（碳化钒）在钎焊表面上稳固点的原子间距作为  $d_{[uvw]}^s$ 。这是由于接合表面被固定为基部。同时在即将固化金属的低标准面上的最小原子间距值作为  $d_{[uvw]}^c$ 。表 2 中所示为一系列不同物质的平面失谐度  $\delta$  值。碳化钒和金属银结合的情况下，平面失谐度  $\delta$  的值为 0.01298，该值介于金属铜和钻石的  $\delta$  值 0.01327 之内，这两种情况的数值都很小。因此， 20 期望得到金属银在碳化钒成核反应中的优先固化，和金属铜在钻石表面的固化。这一事实表明能够在碳化钒上形成象银镜一样的粘附性好的接合界面。另一方面，碳化钒和金属铜之间的平面失谐度  $\delta$  值很大：0.13100，因此金属铜有可能不能粘附于碳化钒表面。

表2

固体	薄层	取向	$\delta$
钻石	铜	(100)    (100)	0.01327
钻石	银	(100)    (100)	0.1271
碳化钛	铜	(100)    (100)	0.1952
碳化钛	银	(100)    (100)	0.05728
碳化钛	银	(111)    (111)	0.05418
碳化钒	银	(111)    (111)	0.01298
碳化钒	铜	(111)    (111)	0.13100

加入的钒的量为从 0.001-5 质量%，优选少于 2.0 质量%，理论上钒的量为 0.1 质量%。当加入钒的量为 0.001-5 质量%时，钻石能够接合在金属材料上。然而当加入钒的量超过 0.5 质量%时，未反应的钒会沉积在接合界面上形成微粒。同时反应的碳化钒产物会形成在钻石与钎料之间的接合界面上，这样就会逐渐地增加钻石接合界面的粗糙度。当加入钒的量介于 2 质量%之内时，接合界面几乎不散射光，而当加入量超过这一数值时，接合界面会呈现黑色。当钒的加入量超过 2 质量%时，接合界面的散射光线会增多，界面呈现黑色。因此，为防止装饰用的钻石呈现黑色，钎料中钒的加入量在 0.001-2.0 质量%之间，优选低于 0.5 质量%。作为工具等使用时，当不要求有美感的视觉效果时，钒的含量可以达到 5 质量%。

由上所述，在钻石接合界面上碳化钒形成小岛形状，优选岛状碳化钒面积低于接合界面面积的 23%。超过 23%的比例时会产生粗糙的接合界面。

加入焊料中的钒的量可由以下信息预测。首先，可由以下过冷会产生银-铜共晶钎料的信息来预测。即，在平衡体系中，构成引起超冷的条件可由以下等式表示。

$$\frac{G_L}{V} \leq \frac{m_e Co(1 - Ke)}{KeD_L}$$

当  $m_e$  表示液相线的梯度是 4.58K/at% (原子百分数)， $Co$  表示溶质浓度 (在银-铜共晶体系中铜浓度约是 39.9at%)， $D_L$  表示液相扩散度，为  $5 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ ， $Ke$  表示平衡分布度，为 0.356，则  $G_L/V \leq 6.562 \times 10^{10}$ 。在钎焊条件下， $G_L$  是温度梯度， $V$  是固化速度。这些数值是在普通真空钎焊条件下的理想值。

在岛状碳化钒上形成的金属银半球的半径（晶核临界半径： $r^*$ ）是与固-液界面干扰引起的界面紊流波长 $\lambda$ 有关。临界晶核半径 $r^*$ 由下式得到。

$$\frac{\partial G_{\text{hom}o}}{\partial r} = 0$$

并且

$$5 \quad r^* = \frac{2\sigma_{LS}T_m}{\rho\Delta H\Delta T}$$

在等式中， $G_{\text{hom}o}$ 表示均匀晶核的吉布斯自由能， $r$ 为固化核子半径， $\sigma_{LS}$ 是表面自由能， $T_m$ 是熔点， $\rho$ 是固体密度， $\Delta H$ 是固化潜热， $\Delta T$ 是过冷度数。设过冷度数是2K，其基于在钎焊设备上探测到的金属银的温度。图3中显示了接合界面的干扰模型，可以假定由优先固化金属银引起的不均匀晶核的晶体生长到 $r^*_{Ag}$ 。 $r^*_{Ag}$ 可由在 $\Delta H/T_m = 11.3/1235\text{kJ/mol}\cdot\text{K}$ ， $\sigma_{LS} = 101 \times 10^{-3}\text{J/m}^2$ 估算为113.4纳米。晶格钎焊界面条件可由下式表达。

$$\lambda \geq 4r^*_{Ag}$$

如图2和3所示，假设半径为 $r^*_{Ag}$ 的小岛形反应产物35已成型，由于一个小岛以一边长为 $\lambda$ 的平行四边形存在，则反应产物所占接合界面的百分比就确定了。该接合界面的小于23%的面积被反应产物覆盖的状态被认为是给定的良好的接合界面的状态。假设一个小岛状的反应产物为圆柱形结构，并且实际测定的厚度为10纳米，则加入金属钒的量就确定了。如果银-铜共晶的钎料大小为6毫米×6毫米×厚度0.1毫米，则理论上加入的金属钒的量是0.4微克，即0.001质量%。

## 20 实例

图4和5所示为使用本发明钎料将钻石钎焊在金属基材上的方法。在实施例中，42不胀钢合金薄片（厚0.2mm，长55mm）作为金属基材1，人造钻石2（0.6毫米厚）被焊在其上。人造钻石的接合表面确定为平面（111）。如图4，使用了两个银-铜共晶合金制成的钎料板31，其尺寸为6毫米×6毫米×厚度0.05毫米。其中一个平板置于不胀钢合金基材42上，随后铺上所需量的钒的氢化物粉末（VHx）32（能通过0.075毫米网筛的粒度）。然后在其上放置另一块钎料板31，钻石2随后被接合于其上。

如图5的正视图所示，钎焊设备具有这样的构造，样品（金属基材1）的

两个端部被螺钉固定在由弹簧 51 支持的样品电极夹 5 上。当在两个样品电极夹 5 的两端上的两个终端 52 之间加载电压时，电流通过 42 不胀钢合金基片，从而合金基材发热。当负荷 53 向下方被加载到钻石 3 上使之固定时，负荷 53 可作为一个铜冷却器冷却钻石的上表面。为测定铜冷却器和钎料板在钎焊时的温度，热电偶 54 和 55 分别被置于铜冷却器和钎料板上。

在 42 不胀钢合金基材上施加电流，钎料被加热到约 1065K 来进行钎焊。这是高于钎料熔点 10K 或者更高的温度（含金属银—39.9at%铜成分的共晶合金的熔点约为 1052K），这样可使钒的氢化物分解以便与钎料形成合金，同时钒再与碳反应以接合在钻石的表面形成反应产物（碳化钒）。此外，钎焊时的真空度被设定为  $1 \times 10^{-2}$  Pa。如图 2 和 3 所示，通过在钎焊时使用铜冷却器冷却钻石的一边产生单向固化，岛状碳化钒 35 成形于钻石的接合表面。金属银首先固化在其上。另一方面，也认为金属铜直接沉积在钻石上。然后钎料合金沉积在其上以固定钻石，虽然单向固化不是必需的，但单向固化使得岛状碳化钒 35 的成型更容易。

这里使用了钒的氢化物。这是因为金属钒在空气的氛围中很活泼，会与氧迅速地发生反应以生成氧化物，而钒的氢化物是稳定的，通过加热能够容易地释放氢并且产物钒与钎料形成合金。

如上所述，尽管使用了银-铜钎料，也可以使用金-铜或者金-银-铜的钎料。还可以使用预先由钒包覆、作为钒的氢化物粉末的构造物，也可以使用在钎料中将金属钒合金化的构造物。

#### 试验 1

重复如上实施例中的相同方法，人造钻石被接合到 42 不胀钢合金基材上。这里使用的是本发明中的银-铜共晶合金钎料，其中加入的钒的氢化物的量分别是金属钒占钎料 0.01 质量%、0.2 质量%、0.5 质量%、1.0 质量%、2.0 质量%。然后进行人造钻石样品接合面的评价。使用宏观和微观的观察器测定接合部分的色彩，钎焊部分被刮下来并用无接触的原子显微镜（NC-AFM）观察，结果列于表 3 中。如表 3 所示，含有占接合部分达 0.5 质量%的钒呈现银白色。当含有 1.0 质量%的钒时，接合部分也呈现银色，但能看到微小的颗粒。当含有 2.0 质量%的钒时，接合部分呈现黑色。在观察中发现，NC-AFM 的结果中，含有 1.0 质量%或者更少钒的样品能够清楚地观察到岛状物。

表3

样品编号	钒的含量质量%	微观的钎焊表面颜色	通过OM(和AFM)观察岛状VC的结构
1	0.01	银白色	能观察到
2	0.2	银白色	能观察到
3	0.5	银白色	能观察到
4	1.0	银白色(微粒未完全熔化)	能观察到(部分小岛相连)
5	2.0	黑色且直径约2毫米	能观察到一部分(成层)

OM: 光学显微镜      AFM: 原子显微镜

观察结果显示含有不多于 0.5 质量%的钒最为理想。即使钒的含量超过了 2.0 质量%，仍能够钎焊，但是由于接合面呈现黑色，其很少用于装饰。由于钒在钎料中分布均匀，当钒以钒的氢化物加入时，一般设定为 2.0 质量%或者更少。

#### 试验2

为研究钎焊中发生的缺陷，首先使用传统的 TiCuSi1 钎料并且在 42 不胀钢合金基材上钎焊了 20 粒钻石。表 4 中所示为焊接中分别钎焊钻石晶面(100)、(110)和(111)时产生的次品率。当钎焊钻石平面(110)时，得到了高次品率，同样显著的次品率也发生于平面(111)上。

如表 4 所示，当使用了本发明的钎料(在银-铜共晶合金中含有 0.3 质量%的钒)钎焊钻石平面(111)时，钎焊的缺陷为 0%。

表4

钎料	钻石的钎焊平面	钎焊中次品百分率
TiCuSi1 钎料	平面(100)	0%
	平面(110)	43%
	平面(111)	29%
本发明的钎料	平面(111)	0%

本发明中使用了含有选自包括金和银中至少一种、以及铜作为主要成分，并且还含有钒的钎料，因此钻石能够被结实而稳固地钎焊在一金属基材上。加入钒的量可从 0.001 质量%到 5 质量%，当钎料含有 0.001 质量%到 2.0 质量%的钒时，碳化钒在钻石的接合面上形成岛状物，并因此获得稳固的钎焊。由于

---

在加入不超过 0.5 质量%的钒时，钻石的接合表面不被侵蚀，因此能够保持美丽的外观表面。

当应用本发明的钎焊方法进行钎焊时，从钻石的一侧进行钎料的冷却以增强固化，在钻石的接合界面上能够容易地形成岛状碳化钒，并由此完成稳固的钎焊。

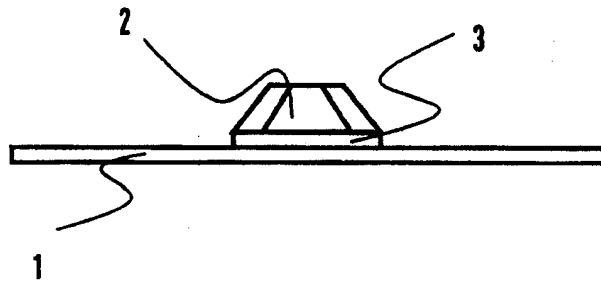


图 1

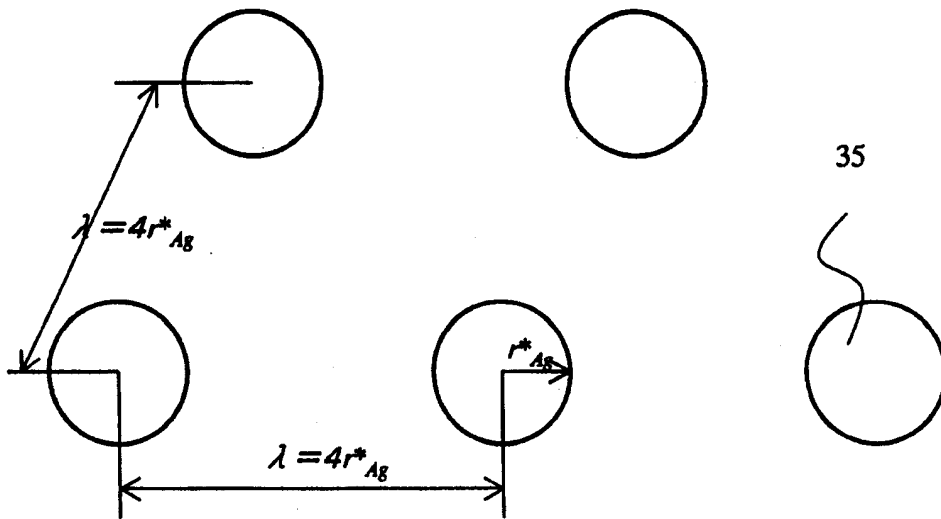


图 2

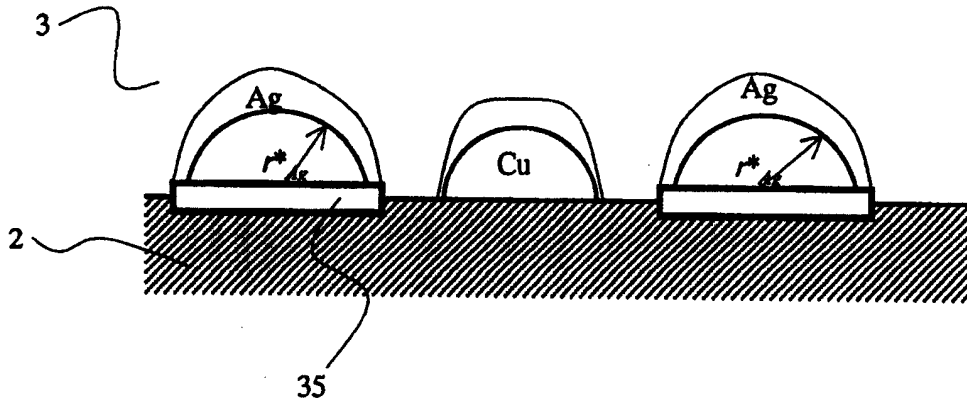


图 3

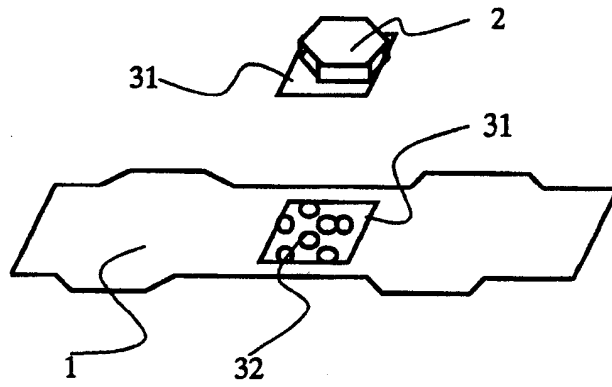


图 4

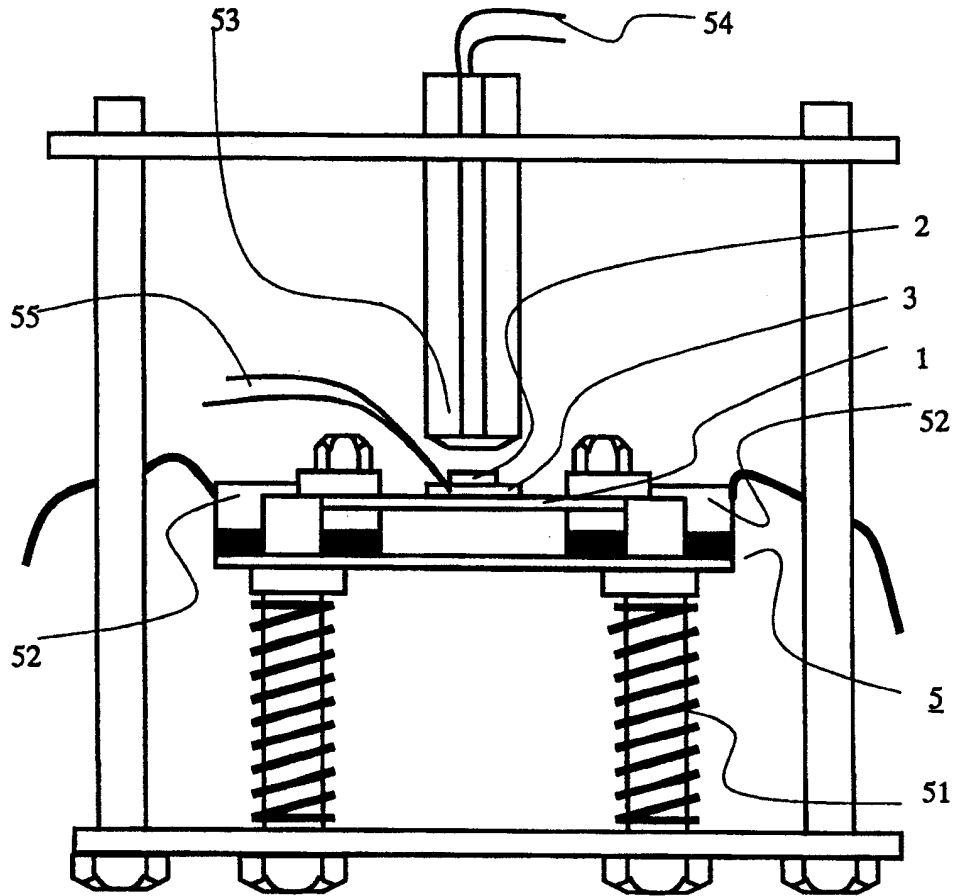


图 5