



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 09 295 T2** 2006.11.02

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 435 501 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 09 295.7**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 029 076.3**

(96) Europäischer Anmeldetag: **30.12.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **07.07.2004**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **22.02.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **02.11.2006**

(51) Int Cl.⁸: **F27D 5/00** (2006.01)

C04B 41/50 (2006.01)

C23C 4/10 (2006.01)

(73) Patentinhaber:

Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, SE

(74) Vertreter:

TER MEER STEINMEISTER & Partner GbR
Patentanwälte, 81679 München

(72) Erfinder:

Takai, Yasushi, c/o Magnetic Materials Res.,
Takefu-shi, Fukui-ken, JP; Hamaya, Noriaki, 2-1-5,
Kitago, Takefu-shi, Fukui-ken, JP; Kaneyoshi,
Masami, 2-1-5, Kitago, Takefu-shi, Fukui-ken, JP

(54) Bezeichnung: **Hitzebeständiges beschichtetes Element**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**HINTERGRUND DER ERFINDUNG****Gebiet der Erfindung**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein wärmebeständiges beschichtetes Bauteil zur Verwendung beim Sintern oder Wärmebehandeln von Metallen oder Keramiken in einem Vakuum, einer inerten Atmosphäre oder einer reduzierenden Atmosphäre.

Stand der Technik

[0002] Pulvermetallurgische Produkte werden im Allgemeinen durch Mischen eines Bindemittelphase-bildenden Pulvers mit der Primärlegierung, dann Kneten der Mischung, gefolgt von Pressen, Sintern und Nachsinterbehandlung hergestellt. Der Sinterschritt wird in einem Vakuum oder einer Inertgasatmosphäre und bei einer erhöhten Temperatur von 1.000 bis 1.600°C durchgeführt.

[0003] In einem typischen Hartmetall-Herstellungsverfahren (cemented carbide manufacturing process) wird eine Feststofflösung von Wolframcarbid mit Kobalt oder von Titancarbid oder Tantalcarbid zerkleinert und gemischt, dann getrocknet und granuliert, um ein granuliertes Pulver herzustellen. Das Pulver wird dann gepresst, gefolgt von Schritten, wie beispielsweise Entwachsen, Vorsintern, Sintern und Verarbeiten, um das Hartmetall-Endprodukt (final cemented carbide product) zu ergeben.

[0004] Das Sintern wird bei oder überhalb einer Temperatur, an welcher die Hartmetall-Flüssigphase erscheint, durchgeführt. Zum Beispiel beträgt die eutektische Temperatur für ein ternäres WC-Co-System 1.298°C. Die Sinter Temperatur liegt im Allgemeinen innerhalb eines Bereiches von 1.350 bis 1.550°C. Während des Sinterschrittes ist es wichtig, die Atmosphäre so zu regeln, dass das Hartmetall (cemented carbide), welches die richtige Zielmenge an Kohlenstoff enthält, stabil gesintert werden kann.

[0005] Wenn das Hartmetall bei einer Temperatur von ungefähr 1.500°C gesintert wird, reagieren Grünproben (green specimens), welche auf einer Kohlenstoffwanne platziert sind, häufig mit der Wanne. Mit anderen Worten vollzieht sich ein Prozess, welcher als Zementation bekannt ist, in welchem Kohlenstoff aus der Wanne die Probe imprägniert, wobei die Stärke der Probe erniedrigt wird. Es wurden einige Versuche unternommen, diese Art von Problem zu vermeiden, entweder durch die Wahl einer anderen Art von Wannenmaterial oder durch Zurverfügungstellen einer Barrierschicht auf der Wannenoberfläche, wobei die Barrierschicht aus einem Material aufgebaut ist, welches nicht mit der Grünprobe reagiert. Zum Beispiel werden keramische Pulver, wie beispielsweise Zirkonoxid, Aluminiumoxid und Yttriumoxid, üblicherweise während des Sinterns eines Hartmetallmaterials verwendet. Eine Vorgehensweise ist, das keramische Pulver über die Wanne zu zerstreuen und es als ein Platzierungspulver (placing powder) zu verwenden. Eine andere Vorgehensweise ist es, das keramische Pulver mit einem Lösungsmittel zu mischen und die Mischung auf die Wanne sprühzubeschichten oder sie auf diese als eine hochviskose Aufschlämmung aufzutragen. Noch eine andere Vorgehensweise ist es, eine Beschichtung unter Verwendung eines thermischen Sprühverfahrens (thermal spraying) oder eines anderen geeigneten Verfahrens zur Ablagerung eines dichten keramischen Films auf der Wanne zu bilden. Diese Techniken sind in der japanischen Patentveröffentlichung JP-A-2000-509102 beschrieben. Das Zurverfügungstellen einer solchen Oxidschicht als eine Barrierschicht auf der Oberfläche der Wanne hat manchmal geholfen, die Reaktion der Wanne mit der Probe zu verhindern.

[0006] Indes vollzieht sich eine Reaktion mit der Wanne selbst bei der Bildung einer solchen Barrierschicht. Demzufolge bricht die Barrierschicht auf der Wanne nach der Verwendung in einer oder zwei Sinteroperationen und delaminiert.

[0007] Delaminierung des Films erlaubt es der Kohlenstoffwanne, leichter mit der Probe zu reagieren. Angesichts des Risikos, dass der Film delaminieren, in kleine Stücke fragmentieren und während des Sinterns in die Grünprobe eingemischt werden kann, muss jedes Mal, wenn das Sintern durchgeführt wird, eine neue Wanne verwendet werden.

[0008] Aus diesem Grund war ein Bedarf zu verspüren, im Besonderen bezüglich der Verwendung solcher Wannen beim Sintern einen Weg zu finden, zu verhindern, dass die Probe mit der Barrierschicht reagiert und dass die Barrierschicht mit der Wanne reagiert und delaminiert. Im Besonderen besteht ein Bedarf an einem Wannenmaterial, welches eine lange Haltbarkeit aufweist und welches ungeachtet davon, wieviele Male die

Wanne in der Sinterung von pulvermetallurgischen Produkten verwendet wird, nicht zur Reaktion der Probe mit der Barrierschicht oder zur Abtrennung der Barrierschicht von dem Wannensubstrat führt.

[0009] Die WO 97/40203 A betrifft ein Verfahren zum Sintern von Hartmetall oder Zementkörpern (cement bodies), welche auf Graphitwannen liegen, wobei die Graphitwannen mit einer bedeckenden Schicht von Y_2O_3 beschichtet sind, die ZrO_2 oder entsprechende volumetrische Mengen anderer feuerfester Oxide enthält.

[0010] Die US 2002/177014 betrifft Seltenerd-enthaltende Verbindungsteilchen zum thermischen Sprühen (thermal spraying), welche auf einem Substrat beschichtet sein können. Als Substratmaterialien werden Al, Fe, Si, Cr, Zn, Zr, Ni und Legierungen davon offenbart.

[0011] Die EP-A-1 239 055 betrifft sphärische Teilchen zum thermischen Sprühen (thermal spraying) und besprühte Komponenten, wobei die Teilchen auf einem Substrat beschichtet sein können, wobei Al, Ni, Cr, Zn, Zr, Si und Legierungen, Oxide, Nitride und Carbide davon Beispiele sind.

[0012] Die US-A-5,662,737 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von keramischen Seltenerd-Metalloxid-Vorläuferzusammensetzungen, welche als ein Mittel zur Erzeugung einer dünnen Filmbeschichtung aus Seltenerd-Metalloxidkeramik auf Oberflächen aus Aluminiumoxid verwendet werden können.

[0013] Die EP-A-1 243 666 betrifft Seltenerd-Metalloxidteilchen zum thermischen Sprühen sowie eine besprühte Komponente mit einer Beschichtung mit den Seltenerd-Metalloxidteilchen, wobei das Substrat Al, Fe, Si, Cr, Zn, Zr, Ni und Legierungen davon sein kann.

[0014] Die EP-A-1 167 565 betrifft ein Verfahren zum thermischen Sprühbeschichten und dafür verwendetes Seltenerd-Metalloxidpulver, wobei die Sprühbeschichtung auf Aluminium, Nickel, Chrom, Zink und Zirkon sowie Legierungen dieser Metalle und auf keramische Materialien, wie beispielsweise Aluminiumoxid, Zirkonoxid, Aluminiumnitrid, Siliciumnitrid und Siliciumcarbid sowie geschmolzenes Kieselglas beschichtet werden kann.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0015] Aus diesem Grund ist es eine Aufgabe der Erfindung, ein wärmebeständiges, korrosionsbeständiges, hochunreaktives und kostengünstiges beschichtetes Bauteil zur Verwendung während des Sinterns oder der Wärmebehandlung von Metallen oder Keramiken in einem Vakuum, einer inerten Atmosphäre oder einer reduzierenden Atmosphäre bereitzustellen.

[0016] Wir haben herausgefunden, dass wärmebeständige beschichtete Bauteile, hergestellt aus einem Substrat, aufgebaut aus einer speziellen Art von Material, und einer Schicht, welche das Substrat bedeckt und primär aus einem Seltenerd-enthaltenden Oxid, wie in Anspruch 1 definiert, aufgebaut ist, hervorragende Wärmebeständigkeit, Korrosionsbeständigkeit und Nichtreaktivität aufweisen, wenn sie in der Sinterung oder Wärmebehandlung von Metallen oder Keramiken in einem Vakuum, einer inerten Atmosphäre oder einer reduzierenden Atmosphäre verwendet werden.

[0017] Entsprechend stellt die Erfindung ein wärmebeständiges beschichtetes Bauteil bereit, in welchem ein Substrat, aufgebaut aus einem Material, ausgewählt aus Molybdän, Tantal, Wolfram und Kohlenstoff mit einer spezifischen Dichte, mit einer Schicht, welche primär aus einem Seltenerd-enthaltenden Oxid aufgebaut ist, beschichtet ist, wie in Anspruch 1 definiert.

[0018] Das Seltenerd-enthaltende Oxid ist primär aufgebaut aus mindestens einem Element, ausgewählt aus Dysprosium, Holmium, Erbium, Terbium, Gadolinium, Thulium, Ytterbium, Lutetium, Europium und Samarium, und vorzugsweise aus mindestens einem Element, ausgewählt aus Ytterbium, Europium und Samarium.

[0019] Die Schicht, welche primär aus einem Seltenerd-enthaltenden Oxid aufgebaut ist, enthält vorzugsweise Ytterbium in einer Menge, welche mindestens 80 Atom-% aller Metallelemente einschließlich der Seltenerd-Elemente in der Schicht ausmacht. Überdies ist es für die Schicht, welche primär aus einem Seltenerd-enthaltenden Oxid aufgebaut ist, vorteilhaft, eine Dicke von 0,02 bis 0,4 mm aufzuweisen und darauf mit einer oder mehreren Schichten einer Verbindung aus mindestens einem Element, ausgewählt aus den Elementen der Gruppe 3A bis Gruppe 8 in der Kurzform des Periodensystems, versehen zu sein.

[0020] Das Substrat in dem wärmebeständigen beschichteten Bauteil der Erfindung kann aus Kohlenstoff mit

einer Dichte von mindestens $1,5 \text{ g/cm}^3$ hergestellt werden.

[0021] Das wärmebeständige beschichtete Bauteil der Erfindung wird typischerweise zum Sintern von Metallen und Keramiken in einem Vakuum, einer inerten Atmosphäre oder einer reduzierenden Atmosphäre verwendet.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0022] Wie oben bezeichnet ist es beabsichtigt, das wärmebeständige beschichtete Bauteil der Erfindung insbesondere während des Sinterns oder der Wärmebehandlung des Metalls oder der Keramik, woraus ein Produkt zu formen ist, in einem Vakuum, einer inerten Atmosphäre oder einer reduzierenden Atmosphäre zu verwenden. Die Art des Beschichtungsoxides, die Art des Substrates und die Kombination davon muss in Übereinstimmung mit dem Produkt selbst und der Temperatur und der Art des verwendeten Gases beim Sintern und der Wärmebehandlung variiert und optimiert werden.

[0023] Das wärmebeständige beschichtete Bauteil der Erfindung ist als Schmelztiegel zum Schmelzen von Metallen oder als Teile zur Erzeugung und zum Sintern von verschiedenen Arten von zusammengesetzten Oxiden besonders wirksam. Beispiele für solche Teile schließen Setzer (setter), Brennkapseln, Wannen und Gußformen ein.

[0024] Erfindungsgemäß wird das Substrat zur Bildung solcher wärmebeständiger, korrosionsbeständiger Bauteile zur Verwendung in der Sinterung oder der Wärmebehandlung von Metallen und Keramiken aus Molybdän, Tantal, Wolfram, Kohlenstoff ausgewählt.

[0025] Wenn Kohlenstoff als das Substrat verwendet wird, dann hat das Kohlenstoffsubstrat eine Dichte von mindestens $1,5 \text{ g/cm}^3$ und im Besonderen von $1,6$ bis $1,9 \text{ g/cm}^3$. Kohlenstoff hat eine wirkliche Dichte von $2,26 \text{ g/cm}^3$. Bei einer Substratdichte von weniger als $1,5 \text{ g/cm}^3$ ist, obwohl die niedrige Dichte dem Substrat eine gute Temperaturwechselbeständigkeit verleiht, die Porosität hoch, was das Substrat anfällig macht, atmosphärische Feuchtigkeit und Kohlendioxid zu adsorbieren und was manchmal zur Freisetzung von adsorbierter Feuchtigkeit und Kohlendioxid in einem Vakuum führt. Überdies ist es zur Verbesserung der Filmbildung auf dem Substrat vorteilhaft, dass die Oxidschicht einen Wärmeausdehnungskoeffizienten von nicht mehr als 4×10^{-6} bis 7×10^{-6} aufweist.

[0026] Wenn eine transparente Keramik, wie beispielsweise YAG, gesintert wird, tendiert die Behandlung innerhalb eines Temperaturbereiches von 1.500 bis 1.800°C in einem Vakuum, einer inerten Atmosphäre oder einer schwach reduzierenden Atmosphäre dazu, dass aufgrund der erhöhten Temperatur Reaktionen zwischen dem Substratmaterial und dem Filmoxid und Reaktionen zwischen dem Filmoxid und dem Produkt auftreten. Aus diesem Grund ist es wichtig, eine Substrat- und Filmoxidskombination auszuwählen, welche dem Auftreten solcher Reaktionen entgegenwirkt. Im Besonderen bei Temperaturen von überhalb 1.500°C tendieren Aluminium und Seltenerdelemente dazu, in einem Vakuum oder einer reduzierenden Atmosphäre Carbide zu bilden, wenn Kohlenstoff in dem Substrat verwendet wird. Unter solchen Bedingungen ist es wünschenswert, Molybdän, Tantal und Wolfram als das Substrat zu verwenden und eine filmbildende Vorrichtung (jig) zu verwenden, in welcher ein Seltenerd-enthaltendes Oxid mit dem Filmoxid kombiniert worden ist.

[0027] Das wärmebeständige beschichtete Bauteil der Erfindung besteht aus dem oben beschriebenen Substrat und, beschichtet darauf, einer Schicht, welche primär aus einem Seltenerd-enthaltenden Oxid als dem Filmoxid aufgebaut ist, wie in dem Anspruch 1 definiert.

[0028] Das erfindungsgemäß verwendete Seltenerd-enthaltende Oxid ist ein Oxid, welches aus einem Seltenerdelement, ausgewählt aus Dysprosium, Holmium, Erbium, Terbium, Thulium, Ytterbium, Gadolinium, Lutetium, Europium und Samarium, aufgebaut ist. Die leichten Seltenerdelemente Lanthan, Cer, Praseodym und Neodym durchlaufen bei ungefähr 1.500°C Übergänge in ihren kristallinen Strukturen, infolgedessen für Hochtemperaturanwendungen die Beschichtung mit einem Oxid durchgeführt wird, welches ein oder mehrere Seltenerdelemente wie oben erwähnt enthält. Die Verwendung eines Oxides, welches eines oder mehrere von Ytterbium, Samarium und Europium enthält, ist besonders bevorzugt. Ein Oxid, welches Ytterbium in einer Menge enthält, welche mindestens 80 Atom-% aller Metallelemente einschließlich der Seltenerdelemente in der Schicht ausmacht, ist für gute Haftung zwischen dem Film und dem Substrat besonders bevorzugt.

[0029] Neben den Seltenerd-enthaltenden Oxiden können Oxide von Metallen, ausgewählt aus den Elementen der Gruppe 3A bis Gruppe 8 (ausschließlich der obigen Seltenerdelemente) in der Kurzform des Perioden-

systems, in die Schicht, welche primär aus einem Seltenerd-enthaltenden Oxid aufgebaut ist, in einer Menge von 0 bis 20 Gew.-% und besonders bis 10 Gew.-%, bezogen auf einfache Oxide dieser anderen Metalle, eingeschlossen sein. Oxide von einem oder mehreren Metallen, ausgewählt aus Aluminium, Silicium, Zink, Eisen, Titan, Mangan, Vanadium und Yttrium, sind bevorzugt. Diese von Seltenerdelementen verschiedenen Metalle können mit Seltenerdelementen in zusammengesetzte Oxide gebildet werden. Alternativ können einfache Oxide dieser Metalle gebildet werden, welche dann mit Seltenerd-enthaltenden Oxiden oder den vorhergehenden zusammengesetzten/komplexen Oxiden gemischt werden.

[0030] Das verwendete Oxid ist vorzugsweise aus Oxidteilchen mit einer durchschnittlichen Größe von 10 bis 70 µm aufgebaut. Das erfindungsgemäße beschichtete Substrat wird typischerweise durch Plasmabesprühen oder Flammbespritzen (flame spraying) des Oxids auf das oben beschriebene Substrat in einer inerten Atmosphäre, wie beispielsweise Argon, hergestellt. Falls nötig kann die Oberfläche des Substrates durch ein geeignetes Verfahren, wie beispielsweise durch Strahlen (blasting), vor einer solchen thermischen Sprühooperation bearbeitet werden.

[0031] Die primär aus einem Seltenerd-enthaltenden Oxid aufgebaute Schicht, welche auf das Substrat beschichtet ist, kann aus nur einer einzelnen Schicht bestehen oder kann vielmehr aus zwei oder mehreren Schichten bestehen. Die Gesamtdicke der Schicht oder Schichten ist vorzugsweise 0,02 bis 0,4 mm, und am bevorzugtesten 0,1 bis 0,2 mm. Unterhalb von 0,02 mm besteht die Möglichkeit, dass das Substrat und das zu sinternde Material bei wiederholter Verwendung des beschichteten Bauteils reagieren kann. Auf der anderen Seite kann bei mehr als 0,4 mm ein Thermoschock innerhalb des beschichteten Oxidfilmes die Delaminierung des Oxides verursachen, wodurch möglicherweise Kontaminierung des Produktes eintritt.

[0032] Erfindungsgemäß kann die oben beschriebene primär aus einem Seltenerd-enthaltenden Oxid aufgebaute Beschichtung mit einer oder mehreren Schichten einer Verbindung von mindestens einem Element, ausgewählt aus den Elementen der Gruppe 3A bis Gruppe 8 in der Kurzform des Periodensystems, darauf versehen sein. Beispielhafte Verbindungen dieser Art schließen Oxide und Nitride ein. Eine Schicht einer aus einem Seltenerdelement, wie beispielsweise Yttrium, oder einem anderen Element, wie beispielsweise Aluminium, Titan, Zirkonium oder Mangan, aufgebauten Verbindung ist bevorzugt. Verbindungen von Seltenerdelementen, die von Yttrium verschieden sind, sind vorzugsweise Verbindungen, welche von Oxiden verschieden sind, und sind am bevorzugtesten Nitride.

[0033] Es ist für eine solche Schicht oder für solche Schichten, im Folgenden als die "Außenschicht" bezeichnet, bevorzugt, in einer Gesamtdicke von 0,01 bis 0,1 mm aufgetragen zu werden.

[0034] In der erfindungsgemäßen Praxis wird die Überzugsschicht (Beschichtung) auf dem beschichteten Bauteil (d.h. entweder die primär aus einem Seltenerd-enthaltenden Oxid aufgebaute Schicht oder die Außenschicht, wenn eine Außenschicht darauf gebildet wurde) bis zu einer Oberflächenrauheit Ra von mindestens 2 µm gebildet und, wenn nötig, einer Oberflächenbearbeitung durch ein geeignetes Verfahren, wie beispielsweise Polieren, unterworfen. Eine Oberflächenrauheit von 2 bis 30 µm und im Besonderen von 3 bis 10 µm wird zur Erreichung guter Sinterfähigkeit des Sinterkörpers, welcher hergestellt wird, bevorzugt. Bei einer Oberflächenrauheit von weniger als 2 µm ist die Überzugsschicht so flach, dass diese die Sinterschrumpfung des darauf befindlichen Arbeitsstückes stören kann.

[0035] Das auf die obige Weise hergestellte Bauteil kann zur effektiven Wärmebehandlung oder zur Sinterung der oben beschriebenen Metalle und Keramiken bei einer Temperatur von bis zu 1.800°C und bevorzugt von 900 bis 1.700°C für 1 bis 50 Stunden verwendet werden. Die Wärmebehandlungs- oder Sinteratmosphäre ist bevorzugt ein Vakuum oder eine inerte oder reduzierende Atmosphäre, so lange der Sauerstoffpartialdruck nicht mehr als 0,01 MPa beträgt.

[0036] Das erfindungsgemäße beschichtete Bauteil kann vorteilhaft zum Beispiel als ein Teil in der Herstellung eines beliebigen Metalls oder einer beliebigen Keramik verwendet werden, welche durch Sintern oder Wärmebehandlung erhalten werden kann. Beispielhafte Metalle und Keramiken schließen Chromlegierungen, Molybdänlegierungen, Wolframcarbid, Siliciumcarbid, Siliciumnitrid, Titanborid, Seltenerd-Aluminiummischoxide, Seltenerd-Übergangsmetalllegierungen, Titanlegierungen, Seltenerd-enthaltende Oxide und Seltenerd-mischoxide ein. Die Verwendung zur Herstellung von Wolframcarbid, Seltenerd-enthaltende Oxide, Seltenerd-Aluminiummischoxide und Seltenerd-Übergangsmetalllegierungen ist besonders vorteilhaft. Im Besonderen sind beschichtete Bauteile gemäß der Erfindung, wie beispielsweise Teile, besonders wirksam bei der Herstellung von transparenten Keramiken, wie beispielsweise YAG, und Hartmetallen, wie beispielsweise Wolframcarbid, bei der Herstellung von Sm-Co-Legierungen, Nd-Fe-B-Legierungen und Sm-Fe-N-Legierungen.

gen, welche in gesinterten Magneten verwendet werden, und in der Herstellung von Tb-Dy-Fe-Legierungen, welche in gesinterten magnetostriktiven Materialien verwendet werden, und von Er-Ni-Legierungen, welche in gesinterten Regeneratoren verwendet werden.

[0037] Beispiele für geeignete inerte Atmosphären schließen Argon- oder Stickstoffatmosphären ein. Beispiele für geeignete reduzierende Atmosphären schließen Inertgasatmosphären ein, in welchen ein Kohlenstoffheizer (carbon heater) verwendet wird, und Inertgasatmosphären, welche ebenfalls einige Prozent Wasserstoffgas enthalten. Ein Sauerstoffpartialdruck von nicht mehr als 0,01 MPa stellt sicher, dass die beschichteten Bauteile korrosionsbeständig bleiben.

[0038] Zusätzlich zur guten Wärmebeständigkeit hat das erfindungsgemäße beschichtete Bauteil auch eine gute Korrosionsbeständigkeit und Nichtreaktivität und kann deshalb wirksam zum Sintern oder Wärmebehandeln von Metallen oder Keramiken in einem Vakuum, einer inerten Atmosphäre oder einer reduzierenden Atmosphäre verwendet werden.

BEISPIELE

[0039] Die folgenden Beispiele, Vergleichsbeispiele und Referenzbeispiel dienen zur Verdeutlichung der Erfindung, jedoch sind sie nicht als den Schutzzumfang begrenzend zu verstehen.

Beispiele 1 bis 14 und Vergleichsbeispiele 1 und 2

[0040] Molybdän-, Tantal- und Kohlenstoffsubstrate mit Dimensionen von 50 × 50 × 5 mm werden für die jeweiligen Beispiele lackiert. Die Oberfläche des Substrates wird durch Strahlen aufgeraut, gefolgt von Plasma-besprühen von Seltenerd-enthaltenden Oxidteilchen mit den in der Tabelle 1 gezeigten Zusammensetzungen und durchschnittlichen Teilchengrößen auf die Oberfläche in Argon/Wasserstoff, wodurch das Substrat mit einer Schicht des Seltenerd-enthaltenden Oxids beschichtet wird, um ein beschichtetes Bauteil zu erhalten.

[0041] Die physikalischen Eigenschaften der beschichteten Bauteile wurden gemessen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 gezeigt. Die Zusammensetzungen wurden unter Verwendung von induktiv gekoppelter Plasmaspektroskopie (Seiko SPS-4000) und die durchschnittlichen Teilchengrößen mittels Laserdiffraktionsverfahren (Nikkiso FRA) gemessen. Die physikalischen Eigenschaften der plasmabesprühten Filme wurden ebenfalls gemessen. Diese Ergebnisse sind in der unten aufgeführten Tabelle 2 dargestellt. Die Dicke des plasmabesprühten Filmes wurde aus einem Querschnittsbild des Filmes, aufgenommen mit einem optischen Mikroskop, bestimmt. Die Oberflächenrauheit Ra wurde mit einem Oberflächenrauheitsmessgerät (SE3500K; Kosaka Laboratory, Ltd.) gemessen.

[0042] Das in dem jeweiligen Beispiel erhaltene beschichtete Bauteil wurde in einen Kohlenstoff-Heizofen platziert, wonach die Temperatur bis auf eine vorgegebene Temperatur bei einer Rate von 500°C/h erhöht wurde, bei dieser Temperatur für eine vordefinierte Zeitlänge gehalten wurde und danach mit einer Rate von 400°C/h erniedrigt wurde. Dieser Erhitzungs- und Kühlungszyklus wurde zweimal durchgeführt, wonach das äußere Erscheinungsbild des beschichteten Bauteils untersucht wird. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 1

	Zusammensetzung (Gewichtsverhältnis)	Durchschnittliche Teilchengröße (µm)	Substrat- material	Substratdichte (g/cm ³)
Beispiel 1	Er ₂ O ₃	60	Mo	10
Beispiel 2	Er ₂ O ₃	50	Ta	16
Beispiel 3	Er ₂ O ₃	40	C	1,7
Beispiel 4	Yb ₂ O ₃	60	Mo	10
Beispiel 5	Yb ₂ O ₃	50	Ta	16
Beispiel 6	Yb ₂ O ₃	40	C	1,7
Beispiel 7	Er ₂ O ₃ :Yb ₂ O ₃ =50:50	30	Mo	10
Beispiel 8	Er ₂ O ₃ :Yb ₂ O ₃ =50:50	30	Ta	16
Beispiel 9	Er ₂ O ₃ :Yb ₂ O ₃ =50:50	25	C	1,7
Beispiel 10	Er ₂ O ₃ :Al ₂ O ₃ =88:12	60	Mo	10
Beispiel 11	Er ₂ O ₃ :Al ₂ O ₃ =88:12	60	Ta	16
Beispiel 12	Er ₂ O ₃ :Al ₂ O ₃ =88:12	60	C	1,7
Beispiel 13	Yb ₂ O ₃ +Er ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃ =40 Er ₂ O ₃ =40	C	1,7
Beispiel 14	Yb ₂ O ₃ +Y ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃ =40 Y ₂ O ₃ =60	C	1,7
Vergleichsbeispiel 1	-	-	Mo	10
Vergleichsbeispiel 2	Y ₂ O ₃	60	C	1,7

Tabelle 2

	Dicke des gesprühten Films (mm)	Oberflächenrauheit Ra (µm)	Atmosphäre	O ₂ -Partialdruck (MPa)	Temp. (°C)	Verweilzeit (h)	Äußeres Erscheinungsbild	Trennung von Substrat und Beschichtung
Beispiel 1	0,20	10	Vakuum	0,001	1250	4	keine Veränderung	nein
Beispiel 2	0,15	8	Ar	0,001	1250	4	keine Veränderung	nein
Beispiel 3	0,20	6	N ₂ +H ₂	0,001	1250	4	keine Veränderung	nein
Beispiel 4	0,20	10	Vakuum	0,0001	1600	4	keine Veränderung	nein
Beispiel 5	0,15	8	Ar	0,0001	1600	4	keine Veränderung	nein
Beispiel 6	0,20	6	N ₂ +H ₂	0,0001	1600	4	keine Veränderung	nein
Beispiel 7	0,15	5	Vakuum	0,01	1800	4	keine Veränderung	nein
Beispiel 8	0,15	5	Ar	0,01	1800	4	keine Veränderung	nein
Beispiel 9	0,15	4	N ₂ +H ₂	0,01	1800	4	keine Veränderung	nein
Beispiel 10	0,15	11	Vakuum	0,0001	1250	4	keine Veränderung	nein
Beispiel 11	0,15	10	Ar	0,0001	1250	4	keine Veränderung	nein
Beispiel 12	0,15	12	N ₂ +H ₂	0,0001	1250	4	keine Veränderung	nein
Beispiel 13	0,20	6	N ₂ +H ₂	0,0001	1600	4	keine Veränderung	nein
Beispiel 14	0,20	10	N ₂ +H ₂	0,0001	1600	4	keine Veränderung	nein
Vergleichsbeispiel 1	-	10	Vakuum	0,001	1250	4	Deformation	-
Vergleichsbeispiel 2	0,35	10	N ₂ +H ₂	0,001	1600	4	Risse	ja

[0043] Die in den Beispielen 1 bis 14 erfindungsgemäß hergestellten Teile zeigten keine Veränderung nach der Wärmebehandlung in einem Kohlenstoff-Heizofen verglichen mit vor der Behandlung. Im Gegensatz dazu zeigten die in den Vergleichsbeispielen 1 und 2 hergestellten Teile nach der Wärmebehandlung in einem Kohlenstoff-Heizofen Aufreißen der Oberfläche oder Oxiddelaminierung, gefolgt von Korrosion.

Referenzbeispiel

[0044] Zuerst wurden 0,84 g Kohlenstoffpulver mit einer spezifischen Oberfläche von 200 m²/g und 0,01 Mol Seltenerd-enthaltendes Oxidpulver (durchschnittliche Teilchengröße 1 bis 2 µm), zusammengesetzt aus den entsprechenden Startmaterialien wie in der Tabelle 3 gezeigt, gründlich gemahlen und mit einer geringen Menge Ethanol in einem Mörser vermischt, dann in einem Vakuumexsikkator getrocknet, wodurch gemischte Pulver erhalten wurden. Die gemischten Pulver wurden jeweils in einer Pressform unter Bildung von Pellets mit 20 mm Durchmesser gepresst. Die Pellets wurden in einer Argonatmosphäre bei 1.420°C für 2 Stunden gebrannt, wonach die gebrannten Pellets schnell in ein rohes Pulver zertrümmert wurden, und 1,5 g der entsprechenden Proben wurden in verschließbaren Probenflaschen gesammelt. Dann wurden 0,1 cm³ entionisiertes Wasser zu jeder Flasche hinzugegeben und die Flaschen verschlossen. Die verschlossenen Flaschen wurden für eine Weile ruhengelassen, bis die Inhalte ein Gleichgewicht erreichten, wonach die Gase in jeder Flasche einer gaschromatischen Analyse unterworfen wurden, um den Gehalt an Acetylen darin zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in der unten aufgeführten Tabelle 3 gezeigt.

Tabelle 3

	Menge des erzeugten Acetylens (mm ³)
Y ₂ O ₃	1,94
Er ₂ O ₃	1,07
Yb ₂ O ₃	0,06

[0045] Die Oxide der Seltenerdelemente mit einer vergleichsweise hohen Ordnungszahl, wie beispielsweise Erbium und Ytterbium, zeigten einen geringeren Grad an Acetylenbildung als die Metalloxide der Seltenerdelemente mit einer vergleichsweise niedrigen Ordnungszahl, wie beispielsweise Yttrium. Mit anderen Worten bildet sich wenig hydrolysierbares Carbid. Dies bedeutet, dass sich, wenn ein Kohlenstoffsubstrat mit einer Seltenerd-enthaltenden Oxidschicht bedeckt wird, Carbid mit einer geringeren Wahrscheinlichkeit an der Grenzfläche in einem Erhitzungs/Kühlungs/Atmosphärenfreisetzungszyklus bilden wird, wodurch es weniger wahrscheinlich wird, dass die Bindungsstärke des Films auf dem Substrat durch Carbidhydrolyse vermindert wird. Ein Grund für das unterschiedliche Verhalten zwischen den Seltenerdelementen ist der Ionenradius. Carbidbildung, Carbidhydrolyse oder beides werden vermutlich mit einer geringeren Wahrscheinlichkeit bei einem geringeren Ionenradius auftreten.

[0046] Überdies wird im Fall von Yb₂O₃ die Acetylenbildung als besonders niedrig erachtet, weil Ytterbium zusätzlich zu dessen geringem Ionenradius im Gegensatz zu den meisten Seltenerdelementen mit relativer Leichtigkeit in eine zweiwertige Oxidationsstufe übergehen kann. Zur Beurteilung, ob dies im vorliegenden Fall zutrifft, wurde ein beschichtetes Bauteil, hergestellt auf die gleiche Weise wie in dem Beispiel 6, durch Hochfrequenzinduktion in einem Hochvakuum erhitzt, bis eine Temperatur von mindestens 1.500°C mit einem optischen Pyrometer beobachtet wurde. Eine Spurenmenge YbO wurde in den desorbierten Gasen gefunden.

Beispiel 13

[0047] Wie in dem Beispiel 6 wurde ein Kohlenstoffsubstrat hergestellt, dann mit Yb₂O₃-Teilchen mit einer durchschnittlichen Größe von 40 µm in Argon/Wasserstoff plasmabesprüht, um eine 0,1 mm Beschichtung zu bilden. Er₂O₃-Teilchen mit einer durchschnittlichen Größe von 40 µm wurden einer Plasmabesprühung in der gleichen Atmosphäre unterworfen, um ein 0,2 mm beschichtetes Bauteil zu erhalten.

Beispiel 14

[0048] Unter Verwendung von Y₂O₃ mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 60 µm anstelle von Er₂O₃ wurde das gleiche Verfahren wie in dem Beispiel 13 durchgeführt, wobei ein 0,2 mm beschichtetes Bauteil erhalten wird.

Patentansprüche

1. Wärmebeständiges beschichtetes Bauteil, in dem ein Substrat, aufgebaut aus einem Material, ausge-

wählt aus der Gruppe, bestehend aus Molybdän, Tantal, Wolfram und Kohlenstoff mit einer Dichte von mindestens $1,5 \text{ g/cm}^3$, mit einer Schicht, aufgebaut aus einem Seltenerd-enthaltenden Oxid, beschichtet ist, worin die Schicht 0 bis 20 Gew.-% Oxide von Metallen, ausgewählt aus den Elementen der Gruppe 3A bis Gruppe 8, ausschließlich der Seltenerd-Elemente, in der Kurzform des Periodensystems, auf der Basis der einzelnen Oxide dieser anderen Metalle, enthalten kann, worin das Seltenerd-enthaltende Oxid mindestens aus einem Element, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Dysprosium, Holmium, Erbium, Terbium, Gadolinium, Thulium, Ytterbium, Lutetium, Europium und Samarium, besteht.

2. Wärmebeständiges beschichtetes Bauteil nach Anspruch 1, worin das Seltenerd-enthaltende Oxid aus mindestens einem Element, ausgewählt aus Ytterbium, Europium und Samarium, besteht.

3. Wärmebeständiges beschichtetes Bauteil nach Anspruch 1, worin die aus einem Seltenerd-enthaltenden Oxid aufgebaute Schicht eine Seltenerd-enthaltende Oxidschicht, enthaltend Ytterbium in einer Menge, welche mindestens 80 Atom-% aller Metallelemente einschließlich der Seltenerd-Elemente ausmacht, darstellt.

4. Wärmebeständiges beschichtetes Bauteil nach Anspruch 1, worin die aus einem Seltenerd-enthaltenden Oxid aufgebaute Schicht eine Dicke von 0,02 bis 0,4 mm aufweist.

5. Wärmebeständiges beschichtetes Bauteil nach Anspruch 1, worin die aus einem Seltenerd-enthaltenden Oxid aufgebaute Schicht darauf mit ein oder mehreren Schichten einer Verbindung aus mindestens einem Element, ausgewählt aus den Elementen der Gruppe 3A bis Gruppe 8 in der Kurzform des Periodensystems, versehen ist.

6. Verwendung des wärmebeständigen beschichteten Bauteils nach Anspruch 1 zum Sintern von Metallen oder Keramiken in einem Vakuum, einer inerten Atmosphäre oder einer reduzierenden Atmosphäre.

7. Wärmebeständiges beschichtetes Bauteil nach Anspruch 1, worin die auf dem Substrat beschichtete Schicht durch Flammbespritzen oder durch Plasmasbesprühen erhalten wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen