

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C04B 41/87 (2006.01)

C04B 41/89 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510124171.6

[45] 授权公告日 2008 年 7 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 100406413C

[22] 申请日 2005.11.21

[21] 申请号 200510124171.6

[30] 优先权

[32] 2004.12.28 [33] JP [31] 2004-380602

[73] 专利权人 日本碍子株式会社

地址 日本爱知县

共同专利权人 NGK 阿德列克株式会社

[72] 发明人 二本松浩明 堀田启之 中西泰久

[56] 参考文献

CN1381424A 2002.11.27

CN1482100A 2004.3.17

CN1353433A 2002.6.12

CN1480425A 2004.3.10

JP10-158081A 1998.6.16

JP11-263671A 1999.9.28

审查员 刘 锋

[74] 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

代理人 钟 晶

权利要求书 1 页 说明书 12 页

[54] 发明名称

电子零件用烧成夹具

[57] 摘要

本发明涉及在由陶瓷构成的基材的表面形成涂层的电子零件用烧成夹具。该涂层由中间层和表层构成；中间层形成于基材的表面，由与被烧成体的反应性低的材质构成，且气孔率小于等于 10%；表层形成于中间层的表面，由与被烧成体的反应性低的材质构成，且气孔率为 20~70%。通过降低中间层的气孔率，可以防止穿过表层的被烧接体的成分(例如 Pb、Bi、Na、K、Mn、Ca)向基材渗透，从而可以提高烧成夹具的耐久性，同时提高表层的气孔率，缓和在表层产生的应力，因而可以防止夹具的弯曲、破裂以及涂层的剥离，可以稳定在烧成夹具上承载的进行烧成的被烧成体(例如电子零件)的性能，提供可靠性优良的电子零件用烧成夹具。

1. 电子零件用烧成夹具，其特征在于，是在由陶瓷制成的基材的表面形成涂层的电子零件用烧成夹具，所述涂层由中间层和表层构成；中间层形成于所述基材的表面，由与被烧成体的反应性低的材质构成，且气孔率小于等于 10%；厚度为 50~500 μm ；表层形成于所述中间层的表面，由与被烧成体的反应性低的材质构成，且气孔率为 20~70%，厚度为 30~300 μm 。
2. 根据权利要求 1 所述的电子零件用烧成夹具，其特征在于，所述基材的主要成分为从 Al_2O_3 - SiO_2 质、 Al_2O_3 - SiO_2 - MgO 质、 SiC - Si_3N_4 质、 SiC - Si 质、 SiC 质组成的组中选择的至少一种。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的电子零件用烧成夹具，其特征在于，所述中间层的主要成分由 Al_2O_3 质或者 Al_2O_3 - SiO_2 质构成。
4. 根据权利要求 1 所述的电子零件用烧成夹具，其特征在于，所述中间层由气体或者水等离子热喷射形成。
5. 根据权利要求 1 所述的电子零件用烧成夹具，其特征在于，所述表层的主要成分为从 ZrO_2 质、 Al_2O_3 质、 MgAl_2O_4 质、 MgO 质组成的组中选择的至少一种。
6. 根据权利要求 1 所述的电子零件用烧成夹具，其特征在于，所述表层的主要成分为稳定化 ZrO_2 或者未稳定化 ZrO_2 和稳定化 ZrO_2 的共存物。
7. 根据权利要求 6 所述的电子零件用烧成夹具，其特征在于，所述表层的未稳定化 ZrO_2 的含有率为小于等于 80 质量%。
8. 根据权利要求 6 或 7 所述的电子零件用烧成夹具，其特征在于，所述未稳定化 ZrO_2 的平均粒径为 1~45 μm 。
9. 根据权利要求 1 所述的电子零件用烧成夹具，其特征在于，所述表层的主要成分由 Al_2O_3 - MgO 或者 MgO 构成。

电子零件用烧成夹具

技术领域

本发明涉及可以使得作为产品的电子零件的生产成品率良好，长寿命并且可以低成本生产的电子零件烧成夹具。

背景技术

功能性陶瓷的烧成中使用的电子零件用烧成夹具中，为了防止该烧成夹具中的成分与被烧成体发生反应，为了防止被烧成体中含有的成分由烧成夹具吸收而使被烧成体的特性发生劣化，对烧成夹具的表面使用尽可能致密且反应性低的保护膜进行覆盖。

烧成夹具的基材多使用 Al_2O_3 — SiO_2 质的材料。这种基材不仅价格较低，而且由于抗热冲击能力高，使得烧成夹具的长寿命化成为可能，因此，广泛用作电子零件用烧成夹具的基材。

但是，这种基材的最外表面即使被致密的保护膜覆盖，在反复烧成的过程中，基材中的 SiO_2 成分也会穿过保护膜的组织，会存在于烧成夹具的表面。于是， SiO_2 成分会混入被烧成体中，从而对电子零件的特性产生影响。还有，对于氧化铝质的烧成夹具， Al_2O_3 含量越高，热膨胀系数也就越大，抗热冲击能力下降，产生寿命变短的问题。

为此，在特开平 10—158081 号公报中，公开了通过在 Al_2O_3 含量大于等于 65% 的 Al_2O_3 — SiO_2 质基材表面，形成厚度为 $300\mu\text{m}$ 的氧化锆热喷射膜的保护膜，即使作为烧成用夹具反复加热、冷却，热喷射层的剥离也少，并且耐用性提高。

还有，在特开平 11—263671 号公报中公开的烧成用夹具，作为在耐热性基材表面形成热喷射保护膜的工具材料，通过在基材表面形成气孔率大于等于 12% 的中间层，进而在其表面形成气孔率小于等于 7% 的致密层，缓和了实际使用时在热喷射保护膜产生的应力，减少表面的致密层剥离。

但是，在特开平 10—158081 号公报中，尽管可以防止热喷射层从基材

剥离,但在实际使用时,无法防止 SiO_2 成分等的扩散,因而产生被烧成体(例如电子零件)的特性变得不稳定,产品(烧成体)的成品率下降的问题。

还有,在特开平 11-263671 号公报中,由于中间层的气孔率高,穿过致密层(表层)的被烧成体中的成分(例如 Pb、Bi、Na、K、Mn、Ca 等)会穿过保护膜层渗透到基材,导致基材劣化,产生破裂、弯曲等不良现象,因此寿命变短,又由于致密层(表层)的气孔率低,所以在实际使用时无法缓和在致密层(表层)产生的应力,因此存在夹具弯曲、热喷射层剥离等寿命短的问题,以及被烧成体的有机物不能有效除去等问题。

发明内容

鉴于上述以往技术中的问题点,本发明的目的是,通过降低中间层的气孔率,可以防止穿过表层的被烧成体的成分(例如 Pb、Bi、Na、K、Mn、Ca)向基材渗透,从而可以提高烧成夹具的耐久性,同时通过提高表层的气孔率,可以缓和在表层产生的应力,因而可以防止夹具的弯曲、破裂以及涂层的剥离,可以稳定在烧成夹具上承载的进行烧成的被烧成体(例如电子零件)的性能,提供可靠性优良的电子零件用烧成夹具。

为了实现上述目的,本发明提供以下电子零件用烧成夹具。

1. 电子零件用烧成夹具,是在由陶瓷制成的基材的表面形成涂层的电子零件用烧成夹具,所述涂层由中间层和表层构成;中间层形成于所述基材的表面,由与被烧成体的反应性低的材质构成,且气孔率小于等于 10%;表层形成于所述中间层的表面,由与被烧成体的反应性低的材质构成,且气孔率为 20~70%。

2. 第 1 项所记载的电子零件用烧成夹具,基材的主要成分为从 Al_2O_3 — SiO_2 质、 Al_2O_3 — SiO_2 — MgO 质、 SiC — Si_3N_4 质、 SiC — Si 质、 SiC 质组成的组中选择的至少一种。

3. 第 1 项或第 2 项所记载的电子零件用烧成夹具,中间层的主要成分由 Al_2O_3 质或者 Al_2O_3 — SiO_2 质构成。

4. 第 1~3 项中的任意一项所记载的电子零件用烧成夹具,中间层由气体或者水等离子热喷射形成。

5. 第 1~4 项中的任意一项所记载的电子零件用烧成夹具,表层的主

要成分为从 ZrO_2 质、 Al_2O_3 质、 MgAl_2O_4 质、 MgO 质组成的组中选择的至少一种。

6. 第 1~4 项中的任意一项所记载的电子零件用烧成夹具，表层的主要成分为稳定化 ZrO_2 或者未稳定化 ZrO_2 和稳定化 ZrO_2 的共存物。

7. 第 6 项所记载的电子零件用烧成夹具，表层的未稳定化 ZrO_2 的含有率为小于等于 80 质量%。

8. 第 6 项或第 7 项所记载的电子零件用烧成夹具，未稳定化 ZrO_2 的平均粒径为 $1\sim 45\mu\text{m}$ 。

9. 第 1~4 项中的任意一项所记载的电子零件用烧成夹具，表层的主要成分由 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$ 或者 MgO 构成。

本发明的电子零件用烧成夹具，通过降低中间层的气孔率，可以防止穿过表层的被烧成体的成分（例如 Pb 、 Bi 、 Na 、 K 、 Mn 、 Ca ）向基材渗透，从而可以提高烧成夹具的耐久性，同时通过提高表层的气孔率，可以缓和在表层产生的应力，因而可以防止夹具的弯曲、破裂以及涂层的剥离，可以稳定在烧成夹具上承载的进行烧成的被烧成体（例如电子零件）的性能，因此可靠性优良。

具体实施方式

以下，对本发明的电子零件用烧成夹具进行详细说明。但是本发明并不限于这里的说明，可以在不脱离本发明范围的限度内，根据本行业从业人员的知识进行各种变更、修正和改进。

此外，本说明书中，“电子零件用烧成夹具”是指陶瓷电容器、热敏电阻、铁氧体等由陶瓷构成的电子零件的烧成中使用的部件，具体包括用于承载被烧成物的耐火架子、匣钵、器皿等。

本发明所涉及的电子零件用烧成夹具是在由陶瓷构成的基材的表面上形成涂层的电子零件用烧成用夹具。涂层由中间层和表层构成；中间层形成于基材的表面，由与被烧成体的反应性低的材质构成，且气孔率小于等于 10%；表层形成于中间层的表面，由与被烧成体的反应性低的材质构成，且气孔率为 20~70%。

这里，本发明的烧成夹具的主要特征在于，在基材表面具有由与被烧成

体的反应性低的材质的中间层和表层构成的涂层，同时，使表层的气孔率大，使中间层的气孔率小。

这样，本发明的烧成夹具，通过增大表层的气孔率，可以将与放置在烧成用夹具上进行烧成的被烧成体的接触面积降低到必要的最小限度，通过与被烧成体的成分的反应，在实际使用时（高温烧成时）在烧成夹具产生的应力就可以得到缓和，从而实现长寿命。

还有，本发明的烧成夹具，可以在烧成时效果良好地除去被烧成体的有机物，实现良好的被烧成体的烧成条件（例如烧成时脱除气体、均匀烧成），从而使得被烧成体（例如电子零件）的性能稳定化，可以提高产品（烧成体）的成品率。

还有，本发明的烧成夹具，在反复使用时，通过在表层缓和产生于烧成夹具的应力，即使降低中间层的气孔率即中间层致密也可以维持与基材的密着性，因而可以防止穿过表层的被烧成体的成分（例如 Pb、Bi、Na、K、Mn、Ca）向基材渗透，提高烧成夹具的耐久性，即实现长寿命。

此外，构成本发明的表层的气孔率，优选 20~70%，更优选 25~50%，进一步优选 30~40%。还有，本发明所使用的中间层的气孔率优选小于等于 10%，更优选为 3~9%，进一步优选为 5~8%。

构成本发明的基材的主要成分，优选为耐剥落性和耐弯曲性优良的从 Al_2O_3 - SiO_2 质、 Al_2O_3 - SiO_2 - MgO 质、 SiC - Si_3N_4 质、 SiC - Si 质、 SiC 质组成的组中选择的至少一种。

此外，构成本发明的基材的 Al_2O_3 含量，优选为 70~95 质量%。如果基材的 Al_2O_3 含量低于 70%，基材的热传导率就降低，容易形成烧成夹具内的温度不均匀，烧成夹具上的工件特性变得不均匀。另一方面，如果基材中的 Al_2O_3 含量高于 95%，基材的热膨胀率就增大，温度差引起的应力就增大，因而易于产生裂缝。

还有，构成本发明的中间层的主要成分，优选由能够防止对被烧成体有影响的成分移动的 Al_2O_3 质构成。

进而，构成本发明的中间层的厚度，优选小于等于 $1000\mu\text{m}$ ，更优选为 $50\sim 500\mu\text{m}$ ，进一步优选为 $100\sim 300\mu\text{m}$ ，这是从在施加中间层时防止产生应

力和减轻夹具重量的方面来选择的。

另外，构成本发明的中间层的 Al_2O_3 的含量，优选大于等于 98 质量%，基材和连接于基材的中间层的 Al_2O_3 的合计含量优选为 72~96 质量%。这是因为，如果基材的 Al_2O_3 的含量小于 70 质量%，虽然抗热冲击能力增强，但 SiO_2 成分就相应增加，对作为被烧成体的电子零件的特性产生负面影响。

构成本发明的表层的主要成分，优选为从 ZrO_2 质、 Al_2O_3 质、 MgAl_2O_4 质、 MgO 质组成的组中选择至少一种。这里，本发明中所用的表层，必须是与作为电子零件材料的被烧成体的反应性低的材质，根据被烧成体的种类，其材料也各不相同。例如被烧成体由 BaTiO_3 （钛酸钡）构成时，优选选择与其反应性低的 ZrO_2 作为表层。另外，当被烧成体由铁氧体构成时，优选选择与其反应性低的 Al_2O_3 或者 Al_2O_3 - MgO 或者 MgO 作为表层。

还有，对于构成本发明的表层的厚度，优选小于等于 $1000\mu\text{m}$ ，更优选为 $30\sim300\mu\text{m}$ ，进一步优选为 $50\sim150\mu\text{m}$ ，这是从极力降低与被烧成体反应而产生的残存膨胀等应力的方面来选择的。

构成本发明的表层的主要成分，优选为未稳定化 ZrO_2 和稳定化 ZrO_2 的共存物。这是因为，在实际使用时（高温烧成时），由于对穿过表层的被烧成体的成分中作为 ZrO_2 稳定化材料的成分（例如 Mn 、 Ca ）产生了吸收的效果，不仅可以减轻中间层上的负担，还可以进一步提高涂层的稳定性。

这时，上述表层中未稳定化 ZrO_2 的含有率优选小于等于 80 质量%，更优选为 20~75 质量%，进一步优选为 40~60 质量%。这是因为，在未稳定化 ZrO_2 的含有率为未添加（0%）的情况下，不能产生对穿过表层的被烧成体的成分中作为 ZrO_2 稳定化材料的成分（例如 Mn 、 Ca ）的吸收效果。另一方面，如果未稳定化 ZrO_2 的含有率超过 70 质量%，与上述效果相反，表层的硬度就不够，实际使用中耐久性差。

还有，上述表层的未稳定化 ZrO_2 的平均粒径，优选为 $1\sim100\mu\text{m}$ ，更优选为 $5\sim50\mu\text{m}$ ，进一步优选为 $10\sim30\mu\text{m}$ 。这是因为，当未稳定化 ZrO_2 的平均粒径小于 $1\mu\text{m}$ 时，表现出表层的结合强度下降的倾向，另一方面，在未稳定化 ZrO_2 的平均粒径超过 $100\mu\text{m}$ 时，表层的未稳定化 ZrO_2 的分布就不均匀，实际使用中耐久性差。

此外,对本发明中使用的稳定化 ZrO_2 没有特别限定,可以适当选择使用 Y_2O_3 稳定化 ZrO_2 、 Y_2O_3 部分稳定化、 CaO 稳定化 ZrO_2 、 CaO 部分稳定化 ZrO_2 中的一种或两种或以上。

本发明的烧成夹具的制造方法,首先,使用气体或水等离子热喷射在基材上形成中间层后,在得到的中间层上喷涂表层,然后进行烧接处理。这是因为,通过热喷射易于获得低气孔率,而喷涂是实施高气孔率表层的优选方法。

热喷射是指将金属或者陶瓷的微粉末(以下称为“热喷射材料”)加热到熔融状态,喷到对象物的表面形成热喷射保护膜的方法。根据加热的方法,有通过加热法使用燃烧火焰的气体热喷射、使用电弧的电弧热喷射等各种方法;本发明中优选由使用等离子流的等离子热喷射形成中间层的热喷射保护膜。

本发明中,特别优选使用等离子热喷射中的水等离子热喷射(水稳定化等离子热喷射)。这是因为,由气体等离子热喷射形成的热喷射保护膜,最大膜厚为 $300\mu\text{m}$ 左右,但是如果由水(稳定化)等离子热喷射,就可以形成最大膜厚 $1000\mu\text{m}$ 左右的厚保护膜。还有,水(稳定化)等离子热喷射,由于能够形成比较多孔且表面粗糙的保护膜,所以对于提高对基材的密着性来说也是优选的。

实施例

基于实施例对本发明进一步详细地说明,但本发明并不限于这些实施例。

(基材的制作方法)

分别制作如下所示的基材(1)~(6)。

(1) Al_2O_3 - SiO_2 质

将粘土、煅烧氧化铝添加到最大粒径为 $150\mu\text{m}$ 的氧化铝电熔粒子中,使得氧化铝含量达到 85%,将混练的坯土经过油压压力机在 $1000\text{kg}/\text{cm}^2$ 的压力下成型,得到长 200mm ×宽 200mm ×高 5mm 的板状成型体。对得到的成型体进行干燥,按照如表 1 所示的条件进行烧成,制成试片。

(2) Al_2O_3 - SiO_2 - MgO 质

将粘土 5%、煅烧氧化铝 10%添加到最大粒径为 $150\mu\text{m}$ 的堇青石粒子中，将混练的坯土与 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 质相同地成型，进行烧成，制成试片。

(3) 再结晶 SiC 质 (Re-SiC)

将 70 重量%的最大粒径为 $100\mu\text{m}$ 的 SiC 粒子和 30 重量%的平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 的 SiC 进行调和，把所得原料调成浆料，由浇注法成型，按照表 1 所示条件进行烧成，制成试片。

(4) Si-SiC 质

对再结晶 SiC 质的试片按照表 1 所示的条件浸透金属 Si 制成试片，使气孔率成为 0%。

(5) 常压烧结 SiC (SSC)

在平均粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 的 SiC 中添加烧结助剂，由浇注法成型为规定形状，进行 CIP 处理（处理压力 $4\text{t}/\text{cm}^2$ ）后，在 Ar 气氛中在 2200°C 进行烧成，得到试片。

(6) Si_3N_4 -SiC 质

调和 65 重量%的最大粒径 $100\mu\text{m}$ 的 SiC 粒子和 25 重量%的平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 的 SiC、10 重量%的金属 Si，把所得原料调成浆料，由浇注法进行成型，按照表 1 所示条件进行烧成，制成试片。

表 1

基材（材质）	成型条件		烧成条件	
	制作方法	气孔率 (%)	气氛	烧成温度 ($^\circ\text{C}$)
$\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MgO}$	油压压力机	30	大气	1350
$\text{Si}_3\text{N}_4-\text{SiC}$	浇注	10	N_2	1400
Si-SiC	浇注	0	真空中	1600
Re-SiC	浇注	30	Ar	2300
$\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	油压压力机	25	大气	1450

（中间层的制作方法）

(1) 水等离子热喷射：使用电熔 Al_2O_3 、烧结 Al_2O_3 、莫来石中的任意一种（使用粒度 $70\sim 150\mu\text{m}$ 的粒子）。

(2) 气体等离子热喷射：使用电熔 Al_2O_3 、烧结 Al_2O_3 、莫来石中的任意一种（使用粒度 $45\mu\text{m}$ 的粒子）。

(3) 烧接涂层：使用电熔 Al_2O_3 、烧结 Al_2O_3 、莫来石中的任意一种

(使用粒度 $1\sim 45\mu\text{m}$ 的粒子)。调成浆料,在基材上涂布后,在 1450°C 保持 5 小时,烧接涂层。

(表层的制作方法)

(1) 水等离子热喷射:使用 $8\text{Y}-\text{ZrO}_2$ (含有 8 质量% Y_2O_3 的稳定化氧化锆)、电熔 Al_2O_3 、烧结 Al_2O_3 中的任意一种 (使用粒度 $70\sim 150\mu\text{m}$ 的粒子)。

(2) 气体等离子热喷射:使用 $8\text{Y}-\text{ZrO}_2$ (含有 8 质量% Y_2O_3 的稳定化氧化锆)、电熔 Al_2O_3 、烧结 Al_2O_3 中的任意一种 (使用粒度 $45\mu\text{m}$ 的粒子)。

(3) 烧接涂层:使用 $8\text{Y}-\text{ZrO}_2$ (含有 8 质量% Y_2O_3 的稳定化氧化锆)、 Al_2O_3 、 MgO 、 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ 中的任意一种 (使用粒度 $1\sim 45\mu\text{m}$ 的粒子)。调成浆料,在中间层上涂布后,在 1450°C 保持 5 小时,烧接涂层。

(烧成夹具的评价方法 1: 涂层硬度的评价)

把试片 (尺寸: $50\text{mm}\times 50\text{mm}$) 的表面的涂层部放置在盛有 #42 氧化铝 (Al_2O_3) 粒子的平台上,施加 500g 的负载,移动 1000mm 的距离后,测定磨损状况。

○: 观察不到涂层表层磨损。

△: 可以观察到部分涂层表层磨损。

×: 可以观察到涂层表层全面磨损。

(烧成夹具的评价方法 2: 电容器评价)

(1) 制作 BaTiO_3 的 30%水溶液,制作涂布了 0.8g 该溶液的试片 (尺寸: $150\text{mm}\times 20\text{mm}\times 4\text{mm}$)。

(2) 将得到的试片 (工件) 放置于烧成夹具上,在最高温度 1350°C 保持 1 小时,进行试片 (工件) 的烧成。烧成后,通过烧成夹具的涂层的剥离来确认工件渗透度。

(3) 反复 10 次上述 (1) 和 (2) 的操作,评价工件渗透度。

(烧成夹具的评价方法 3: 铁氧体评价)

(1) 制作 $\text{Mn}-\text{Zn}$ 铁氧体的 30%水溶液,制作涂布了 0.8g 该溶液的试片 (尺寸: $150\text{mm}\times 20\text{mm}\times 4\text{mm}$)。

(2) 将得到的试片 (工件) 放置于烧成夹具上,在最高温度 1350°C 保

持 1 小时, 进行试片 (工件) 的烧成。烧成后, 通过烧成夹具的涂层的剥离来确认工件渗透度。

(3) 反复 10 次上述 (1) 和 (2) 的操作, 评价工件渗透度。

工件渗透度的评价:

对于烧成用夹具的涂层的工件渗透度, 进行如下的评价。

◎: 涂层完全没有剥离的状态。

○: 在涂层内, 可观察到表层的一部分发生剥离的状态。

△: 在涂层内, 从表层到中间层发生剥离的状态。

×: 涂层 (表层和中间层) 发生剥离的状态。

实施例 1~6、比较例 1~3

在由 Al_2O_3 含量为 85 质量%、气孔率为 25% 的 Al_2O_3 - SiO_2 材质制成的基材的表面, 按照表 2 所示的方法, 以如表 2 所示的材质和气孔率, 形成 Al_2O_3 的中间层 (厚度 $100\mu\text{m}$) 和表层 (厚度 $100\mu\text{m}$), 分别制造烧成用夹具。对于所得到的烧成用夹具, 进行涂层硬度的评价和工件渗透度的评价 (电容器评价)。其结果如表 2 所示。

表 2

	表层 ($8\text{Y}-\text{ZrO}_2$)		中间层 (Al_2O_3)		涂层硬度	工件渗透性
	气孔率 (%)	制作方法	气孔率 (%)	制作方法		
实施例 1	20	水等离子热喷射	11	水等离子热喷射	○	△
实施例 2	20	烧接	10	水等离子热喷射	○	○
实施例 3	50	烧接	10	水等离子热喷射	○	○
实施例 4	70	烧接	10	水等离子热喷射	△	○
实施例 5	50	烧接	8	水等离子热喷射	○	○
实施例 6	50	烧接	5	水等离子热喷射	○	○
比较例 1	15	水等离子热喷射	25	烧接	○	×
比较例 2	15	水等离子热喷射	12	烧接	○	×
比较例 3	80	烧接	10	水等离子热喷射	×	○

实施例 7~14

在表 3 所示的基材上, 按照表 3 所示的方法, 以如表 3 所示的材质和气孔率形成中间层 (厚度 $100\mu\text{m}$) 和表层 (厚度 $100\mu\text{m}$), 分别制造烧成用夹具。对于所得到的烧成用夹具, 进行涂层硬度的评价和工件渗透度的评价 (电容

器评价)。其结果如表 3 所示。

表 3

	基材		表层			中间层			涂层 硬度	工件 渗透性
	材质	气孔率 (%)	材质	气孔率 (%)	制作 方法	材质	气孔率 (%)	制作方法		
实施例 7	Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -MgO	30	8Y-ZrO ₂	50	烧接	Al ₂ O ₃	10	水等离子热喷射	○	○
实施例 8	Si ₃ N ₄ -SiC	15	8Y-ZrO ₂	50	烧接	Al ₂ O ₃	10	水等离子热喷射	○	○
实施例 9	Si-SiC	0	8Y-ZrO ₂	50	烧接	Al ₂ O ₃	10	水等离子热喷射	○	○
实施例 10	Re-SiC	30	8Y-ZrO ₂	50	烧接	Al ₂ O ₃	10	水等离子热喷射	○	○
实施例 11	SSC	0	8Y-ZrO ₂	50	烧接	Al ₂ O ₃	10	水等离子热喷射	○	○
实施例 12	Si ₃ N ₄ -SiC	15	8Y-ZrO ₂	50	烧接	Al ₂ O ₃ -SiO ₂	8	水等离子热喷射	○	○
实施例 13	Al ₂ O ₃ -SiO ₂	20	8Y-ZrO ₂	50	烧接	Al ₂ O ₃ -SiO ₂	10	水等离子热喷射	○	○
实施例 14	SSC	20	Al ₂ O ₃	50	烧接	Al ₂ O ₃ -SiO ₂	10	水等离子热喷射	○	○

实施例 15~18, 比较例 4

在由 Al₂O₃ 含量为 85 质量%、气孔率为 25%的 Al₂O₃-SiO₂ 材质制成的基材的表面, 按照表 4 所示的方法, 以如表 4 所示的材质和气孔率, 形成中间层(厚度 100μm)和表层(厚度 100μm), 分别制造烧成用夹具。对于所得到的烧成用夹具, 进行涂层硬度的评价和工件渗透度的评价(电容器评价)。其结果如表 4 所示。

在 8Y-ZrO₂(含有 8 质量%Y₂O₃ 的稳定化氧化锆)原料(平均粒径 5μm)中混合未稳定化 ZrO₂ 原料(平均粒径 46μm), 调成浆料, 然后将所得浆料喷射散布后, 在 1450℃烧成 5 小时, 形成上述表层。

表 4

	表层(ZrO ₂)			中间层(Al ₂ O ₃)		涂层 硬度	工件 渗透性
	未稳定化 ZrO ₂ 含量(质量%)	气孔率(%)	制作方法	气孔率(%)	制作方法		
实施例 15	10	50	烧接	10	水等离子热喷射	○	○
实施例 16	30	50	烧接	10	水等离子热喷射	○	●
实施例 17	50	50	烧接	10	水等离子热喷射	○	●
实施例 18	80	50	烧接	10	水等离子热喷射	△	●
比较例 4	90	50	烧接	10	水等离子热喷射	×	●

实施例 19~22

在表 5 所示基材的表面, 按照表 5 所示的方法, 以如表 5 所示的材质和

气孔率形成中间层（厚度 $100\mu\text{m}$ ）和表层（厚度 $100\mu\text{m}$ ），分别制造烧成用夹具。对于所得到的烧成用夹具，进行涂层硬度的评价和工件渗透度的评价（铁氧体评价）。其结果如表 5 所示。

表 5

	表层			中间层			基材		涂层 硬度	工件 渗透性
	材质	气孔 率(%)	制作 方法	材质	气孔 率(%)	制作方法	材质	气孔 率(%)		
实施例 19	$\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$	20	烧接	Al_2O_3	5	水等离子热喷射	$\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MgO}$	15	○	○
实施例 20	$\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$	40	烧接	$\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	5	水等离子热喷射	$\text{Si}-\text{SiC}$	0	○	○
实施例 21	MgO	20	烧接	Al_2O_3	10	水等离子热喷射	$\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	20	○	○
实施例 22	MgO	30	烧接	$\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	10	水等离子热喷射	SiC	20	○	○

考察：实施例 1～6、比较例 1～3

由表 2 的结果可知，实施例 1～6 由于在基材上形成了具有气孔率小于等于 10% 的 Al_2O_3 和 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 质的中间层和气孔率为 20～70% 的 8Y— ZrO_2 （含有 8 质量% Y_2O_3 的稳定化氧化锆）和 Al_2O_3 的表层的涂层，在实际使用中可以确认获得了充分的涂层硬度和工件渗透度。另一方面，在比较例 1 和比较例 2 中，由于中间层的气孔率大于 10%，无法获得充分的工件渗透度。还有，在比较例 3 中，由于表层的气孔率大于 70%，因此无法获得充分的涂层硬度。

考察：实施例 7～14

由表 3 的结果可知，在各自的基材上，由于形成了具有气孔率小于等于 10% 的 Al_2O_3 的中间层和气孔率为 20～70% 的 8Y— ZrO_2 （含有 8 质量% Y_2O_3 的稳定化氧化锆）的表层的涂层，在实际使用中可以确认获得了充分的涂层硬度和工件渗透度。

考察：实施例 15～18、比较例 4

由表 4 的结果可知，实施例 15～18，通过使表层中的未稳定化 ZrO_2 的含有率为 10～80 质量%，可以确认在实际使用中获得了充分的涂层硬度和工件渗透度。特别是，表层中的未稳定化 ZrO_2 的含有率在 30～80 质量%时，工件渗透度良好。另一方面，比较例 4 中，由于未稳定化 ZrO_2 的含有率超过 80 质量%，所以虽然工件渗透度良好，但涂层硬度不够充分。

考察：实施例 19～22

由表 5 的结果可知, 实施例 19~22, 通过在基材上形成具有气孔率小于等于 10% 的 Al_2O_3 或者 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ 的中间层和气孔率为 20~70% 的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—MgO}$ 或者 MgO 的表层的涂层, 在烧成铁氧体时, 可以获得充分的涂层硬度和工件渗透度。

产业上利用的可能性

本发明的电子零件用烧成夹具是陶瓷电容器、热敏电阻、铁氧体等由陶瓷构成的电子零件的烧成中使用的部件, 具体而言可以适用于用来承载被烧成物的耐火架子、匣钵、器皿等。