

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200310118011.1

[51] Int. Cl.

C23C 4/10 (2006.01)

C23C 4/18 (2006.01)

B32B 15/00 (2006.01)

B32B 18/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 6 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 100497718C

[22] 申请日 2003.11.20

[21] 申请号 200310118011.1

[30] 优先权

[32] 2002.11.20 [33] JP [31] 336769/2002

[32] 2002.12.9 [33] JP [31] 356171/2002

[32] 2003.3.28 [33] JP [31] 089797/2003

[73] 专利权人 信越化学工业株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 浜谷典明 绀谷胜 山本昇

[56] 参考文献

EP1239055A2 2002.9.11

CN1220248A 1999.6.23

审查员 张 莉

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 蔡胜有

权利要求书 3 页 说明书 30 页

[54] 发明名称

耐热涂覆部件，制备方法以及采用该部件进
行的处理

[57] 摘要

一种涂覆部件包括 Mo, Ta, W, Zr 或碳的基体以及含稀土的氧化物的涂层，所述氧化物涂层表面的维氏硬度至少为 50；或者，一种涂覆部件包括线膨胀系数至少为 $4 \times 10^{-6} (1/K)$ 的基体以及位于在该基体上的含稀土的氧化物涂层。所述涂覆部件耐热，可以用来作为在粉末冶金金属、金属陶瓷和陶瓷材料的烧结中使用的定位器件。

1. 一种耐热的涂覆部件, 该部件用于真空或者惰性或还原性气氛中粉末冶金金属、金属陶瓷或陶瓷材料的烧结, 该部件包括由选自于 Mo, Ta, W, Zr 和碳的材料制成的基体以及在基体上通过热喷涂形成的含稀土的氧化物的涂层, 所述含稀土的氧化物涂层包括维氏硬度至少 50Hv 的表面层, 且所述基体的线膨胀系数等于或大于含稀土的氧化物涂层的线膨胀系数。

2. 根据权利要求 1 的涂覆部件, 其中, 所述含稀土的氧化物涂层的中心线平均表面粗糙度 Ra 至多为 20 微米。

3. 根据权利要求 1 的涂覆部件, 其中该基体具有至少 $4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 的线膨胀系数。

4. 根据权利要求 3 的涂覆部件, 其中, 所述涂层包含至少 80 重量%的稀土氧化物, 且余量的与之混合、组合或者层积一起的另一种金属氧化物。

5. 根据权利要求 3 的涂覆部件, 其中该涂层由稀土氧化物构成。

6. 根据权利要求 3 的涂覆部件, 其中, 所述稀土氧化物主要由至少一种选自于 Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 和 Gd 的元素的氧化物构成。

7. 根据权利要求 3 的涂覆部件, 其中, 所述涂层的厚度为 0.02-0.4mm。

8. 一种制备耐热涂覆部件的方法, 该部件用于真空或者惰性或还原性气氛中粉末冶金金属、金属陶瓷或陶瓷材料的烧结, 该方法包括:

采用含稀土的氧化物通过热喷涂涂覆由选自于 Mo, Ta, W, Zr 和碳的材料制成的基体, 以及

对涂层表面进行热处理, 以使表面的维氏硬度至少达 50HV, 且其中, 所述基体的线膨胀系数等于或大于含稀土的氧化物涂层的线膨胀系数。

9. 根据权利要求 8 的方法, 其中, 热处理在 1200-2500℃下进行。

10. 一种对粉末冶金金属、金属陶瓷或陶瓷材料进行热处理的方法，其包括将所述材料放在根据权利要求 1 的耐热涂覆部件上，以及对位于该部件上的材料进行热处理。

11. 一种耐热涂覆部件，该部件用于真空或者惰性或还原性气氛中粉末冶金金属、金属陶瓷或陶瓷材料的烧结，该部件包括：

(a) 一种 Mo、Ta、W、Zr、Ti、上述元素的合金、碳、或者碳化物、氮化物或者氧化物陶瓷的基体，

(b) 一种位于该基体上的中间涂层，其包含

(i) 镧系元素的氧化物、Y，Zr，Al 或 Si 的氧化物、这些氧化物的混合物、或者这些元素的复合氧化物的层，

(ii) 选自 Mo、W、Nb、Zr、Ta、Si 和 B 的金属，或其碳化物或氮化物的层，或

(iii) ZrO_2 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 或镧系元素的氧化物、这些氧化物的混合物、或 Zr、Y、Al 或镧系元素的复合氧化物，和选自 Mo、W、Nb、Zr、Ta、Si 和 B 的金属元素的层；

(c) 一种位于该中间涂层上的涂层，该涂层包含

(iv) 含镧系元素和 3B 族元素的复合氧化物的层，

(v) 含钇和 3B 族元素的复合氧化物的层，

(vi) 含钇、镧系元素和 3B 族元素的复合氧化物的层，或

(vii) 含镧系元素、铝或钇的氧化物的层；

该中间涂层和该涂层通过热喷涂形成。

12. 根据权利要求 11 的涂覆部件，其中该涂层是含有至多 80 重量%的 Y_2O_3 和至少 20 重量%的 Al_2O_3 的复合氧化物。

13. 根据权利要求 11 的涂覆部件，其中，所述涂层的总厚度为 0.02-0.4mm。

14. 根据权利要求 11 的涂覆部件，其中，所述基体由碳制成。

15. 根据权利要求 11 的涂覆部件，其包括碳基体、在其上形成的 Yb_2O_3 隔离层以及在隔离层上形成并且含有主要由至多 80 重量%的 Y_2O_3 和至少 20 重量%的 Al_2O_3 构成的复合氧化物的涂层。

16. 根据权利要求 11 的涂覆部件, 其包括碳基体、在其上形成的 ZrO_2 隔离层以及在隔离层上形成并且含有主要由至多 80 重量%的 Y_2O_3 和至少 20 重量%的 Al_2O_3 构成的复合氧化物的涂层。

17. 根据权利要求 11 的涂覆部件, 其包括碳基体、在其上形成的 ZrO_2 和 Y_2O_3 隔离层以及在隔离层上形成并且含有主要由至多 80 重量%的 Y_2O_3 和至少 20 重量%的 Al_2O_3 构成的复合氧化物的涂层。

18. 根据权利要求 11 的涂覆部件, 其包括碳基体、在其上形成的钨隔离层以及在隔离层上形成并且含有主要由至多 80 重量%的 Y_2O_3 和至少 20 重量%的 Al_2O_3 构成的复合氧化物的涂层。

19. 一种对粉末冶金金属、金属陶瓷或陶瓷材料进行热处理的方法, 其包括将所述材料放在根据权利要求 11 的耐热涂覆部件上, 以及对位于该部件上的材料进行热处理。

20. 根据权利要求 1 或 11 的耐热的涂覆部件, 其中该涂覆部件是坩埚或定位器件。

21. 根据权利要求 20 的耐热的涂覆部件, 其中该定位器件是选自码砖机、匣钵、托架和模具的定位器件。

耐热涂覆部件，制备方法以及采用该部件进行的处理

技术领域

本发明涉及一种用于真空或者惰性或还原性气氛中的粉末冶金金属、金属陶瓷或陶瓷材料的烧结或热处理的耐热涂覆部件，一种制备这种部件的方法，以及一种采用该涂覆部件对粉末冶金金属、金属陶瓷或陶瓷材料进行热处理的方法。

背景技术

粉末冶金产品的制造过程通常包括：对原始合金与构成粘结剂相的粉末进行混合，然后，对所获混合物进行揉制，之后，进行压制、烧结和后处理。烧结步骤在真空或惰性气氛下，1000-1600℃的高温下进行。

在一种典型的硬质合金制造方法中，对存在钴的碳化钨、碳化钛以及碳化钽的固溶体进行粉碎并且加以混合，然后，对其进行干燥并且颗粒化，制备出颗粒状的粉末。然后，对该粉末进行压制，随后，再进行脱蜡、预烧结、烧结以及机加工等步骤，获得最终的硬质合金产品。

烧结在等于或高于硬质合金液相线温度的条件下进行。例如，WC-Co 三元系的共晶温度为 1298℃。烧结温度一般为 1350-1550℃。在烧结步骤，重要的是控制气氛，以便能够稳定地烧结出准确含有目标碳含量的硬质合金。

当通过在约 1500℃ 下烧结来制备硬质合金时，放在碳托架上的生坯样品经常与该托架反应。即出现称作渗碳的过程，该过程中，托架中的碳渗入样品中，降低了样品的强度。已经进行了一些努力，试图通过选择其它的托架材料或者在托架表面上提供由不与生坯样品反应的材料构成的隔离层来避免这一问题的出现。例如，在烧结硬质合金

材料时通常使用陶瓷粉末，例如氧化锆、氧化铝和氧化钇。一种形成这种隔离的方法是将所述陶瓷粉末散布在托架上，用其作为铺垫粉末。另一种方法是用溶剂对陶瓷粉末进行混合并且将所获混合物喷涂覆盖在托架上或者作为高粘性的浆液涂布在其上面。还有一种方法是通过使用热喷涂或者其它合适的方法在托架上沉积一层致密陶瓷膜来形成涂层。在托架表面上形成这种氧化物层作为隔离层有时有助于防止托架与样品发生反应。

一般地，粉末冶金或者陶瓷制造工艺包括焙烧或烧结以及热处理步骤。将要成为产品的样品被放在托架上。由于样品能够与托架材料进行反应，引起变形或者成分的变化，或者在产品中引入杂质，因此，存在许多不能以高产率对产品进行焙烧或烧结的情形。如上所述，有许多方法能够防止托架与产品发生反应。例如，采用氧化物粉末如氧化铝或氧化钇或者氮化物粉末如氮化铝或氮化硼作为铺垫粉末。另一种方法是，将这种氧化物或者氮化物粉末与有机溶剂混合，形成浆液，将该浆液涂覆或者喷涂在托架上，在托架上形成能够防止托架与产品发生反应的涂层。但是，在使用隔离粉末时，会有一些铺垫粉末沉积在产品上。由于涂层会从基体（托架）上剥离，因此，必须每隔一个或几个烧结步骤重复进行浆液的涂覆。

为了解决上述问题，JP-A 2000-509102 提出采用热喷涂技术在托架表面上形成一种致密的涂层。具体而言，当在材料烧结中采用石墨托架制备硬质合金或者金属陶瓷时，在石墨托架上涂覆一层 Y_2O_3 制的覆盖层，该覆盖层含有最多 20%（重量）的 ZrO_2 或者等量的其它耐热氧化物如 Al_2O_3 或者它们的组合，其平均厚度至少 10 微米。

尽管该专利公开中的热喷涂涂层能够有效防止与产品的反应，但是，由于重复热循环使涂层与托架之间的界面发生热退化，因而同样存在涂层易剥落的问题。因此，要求提供一种即使在重复热循环时氧化物涂层也不会从基体上剥离的涂覆部件，也就是说，该涂覆部件具有耐热性、耐腐蚀性、耐久性和非反应性。

更具体地，甚至在碳托架上形成隔离层时，在隔离层与托架之间

能够发生反应。在进行一个或者几个烧结循环之后，隔离层开裂，破碎并且剥落。涂层的剥落会使得碳托架与样品发生反应。在烧结步骤期间，涂层会剥落并且破碎成经常进入样品内的碎片。然后，必须使用新涂覆的托架。

出于上述原因，需要一种长寿命的托架，其中，当用来进行烧结时，隔离层不会与样品反应或者与托架基体反应或者发生剥落，并且，当用于粉末冶金产品的烧结时，即使重复使用之后，隔离层也不会与样品发生反应或者从基体上剥离。

发明内容

本发明的一个目的是提供一种涂覆部件，该部件当用于真空或者惰性或还原性气氛中的粉末冶金金属、金属陶瓷或陶瓷材料的烧结或热处理时，表现出优异的耐热性、耐腐蚀性以及非反应性。另一个目的是提供一种制备所述涂覆部件的方法。再一个目的是提供一种使用所述涂覆部件进行热处理的方法。

已发现：当用于真空或者惰性或还原性气氛中的粉末冶金金属、金属陶瓷或陶瓷材料的烧结或热处理时，一种耐热涂覆部件表现出优异的耐热性、耐腐蚀性和非反应性。该耐热涂覆部件中，采用含稀土的氧化物涂覆在选自于 Mo, Ta, W, Zr 和碳的材料的基础上。当含稀土的氧化物涂层的表面层的维氏硬度至少 50Hv 时，能够抑制氧化物涂层从基体上分离。当表面层表面的中心线平均粗糙度 Ra 最大为 20 微米时，该涂覆部件在烧结或热处理期间能够更有效地防止陶瓷产品发生变形。

也已发现：当用于真空或者惰性或还原性气氛中的粉末冶金金属、金属陶瓷或陶瓷材料的烧结或热处理时，一种耐热的涂覆部件表现出耐热性、耐久性（进行重复热循环时该涂层很少发生剥落）以及对产品的非反应性。该耐热涂覆部件中，采用含稀土的氧化物涂覆在线膨胀系数至少为 4×10^{-6} (1/K) 基体上。

又已发现：当用于真空或者惰性或还原性气氛中的粉末冶金金属、

金属陶瓷或陶瓷材料的烧结或热处理时，一种耐热的涂覆部件表现出耐热性、耐久性（进行重复热循环时该涂层很少发生剥落）、对产品的非反应性以及抗粘附性。该耐热涂覆部件中，采用一种具有特定组成的层涂覆在耐热基体上，该特定组成包括铜系元素和 3B 族元素如 Al, B 或者 Ga 的复合氧化物。

在第一个实施方案中，本发明提供：

(1) 一种耐热涂覆部件，该耐热涂覆部件包括由选自于 Mo, Ta, W, Zr 和碳的材料制成的基体以及在基体上的含稀土的氧化物涂层，所述含稀土的氧化物涂层包括维氏硬度至少 50Hv 的表面层。

还提供了 (2) 一种制备耐热涂覆部件的方法，所述方法包括采用含稀土的氧化物涂覆由选自于 Mo, Ta, W, Zr 和碳的材料制成的基体，以及对涂层的表面进行热处理，以使该表面的维氏硬度至少 50Hv；以及

(3) 一种对粉末冶金金属、金属陶瓷或者陶瓷材料进行热处理的方法，其包括将所述材料放在根据权利要求 1 的耐热涂覆部件上以及对该材料进行热处理的步骤。

在第二个实施方案中，本发明提供：

(4) 一种耐热涂覆部件，其包括线膨胀系数至少为 4×10^{-6} (1/K) 的基体以及涂覆在该基体上的包含含稀土的氧化物，并优选由含稀土的氧化物构成的涂层。

优选地，所述涂层包含至少 80% (重量) 的稀土氧化物，余量为另一种与之混合、组合或者层积一起的金属氧化物。还优选所述稀土氧化物主要由至少一种选自于 Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 和 Gd 的元素的氧化物构成。

在一种典型应用场合，所述涂覆部件用于真空或者惰性或还原性气氛中的粉末冶金金属、金属陶瓷或陶瓷材料的烧结。

在第三个实施方案中，本发明提供定义如下的涂覆部件。

(5) 一种耐热涂覆部件，其包括一种金属、碳、或者碳化物、氮化物或者氧化物陶瓷基体；一种位于该基体上的中间涂层，该中间涂

层包含镧系元素的氧化物、Y, Zr, Al 或 Si 的氧化物、这些氧化物的混合物、或者这些元素的复合氧化物; 以及一种位于该中间涂层上的涂层, 该涂层包含镧系元素和 3B 族元素的复合氧化物。

(6) 一种耐热涂覆部件, 其包括一种金属、碳、或者碳化物、氮化物或者氧化物陶瓷基体; 一种位于该基体上的中间涂层, 该中间涂层包含镧系元素的氧化物、Y, Zr, Al 或 Si 的氧化物、这些氧化物的混合物、或者这些元素的复合氧化物; 以及一种位于该中间涂层上的涂层, 该涂层包含钇、可选的一种镧系元素和一种 3B 族元素的复合氧化物。

(7) 一种耐热涂覆部件, 其包括一种金属、碳、或者碳化物、氮化物或者氧化物陶瓷基体; 一种位于该基体上的中间涂层, 该中间涂层包含选自于 Mo, W, Nb, Zr, Ta, Si 和 B 的金属, 或者它们的碳化物或氮化物; 以及一种位于该中间涂层上的涂层, 该涂层包含镧系元素和 3B 族元素的复合氧化物。

(8) 一种耐热涂覆部件, 其包括一种金属、碳、或者碳化物、氮化物或者氧化物陶瓷基体; 一种位于该基体上的中间涂层, 该中间涂层包含选自于 Mo, W, Nb, Zr, Ta, Si 和 B 的金属, 或者它们的碳化物或氮化物; 以及一种位于该中间涂层上的涂层, 该涂层包含钇、可选的一种镧系元素和一种 3B 族元素的复合氧化物。

(9) 一种耐热涂覆部件, 其包括一种金属、碳、或者碳化物、氮化物或者氧化物陶瓷基体; 一种位于该基体上的中间涂层, 该中间涂层包含 ZrO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 或者镧系元素的氧化物, 所述各氧化物的混合物, 或者 Zr, Y, Al 或者镧系元素构成的复合氧化物和一种选自于 Mo, W, Nb, Zr, Ta, Si 和 B 的金属; 以及一种位于该中间涂层上的涂层, 该涂层包含镧系元素和 3B 族元素的复合氧化物。

(10) 一种耐热涂覆部件, 其包括一种金属、碳、或者碳化物、氮化物或者氧化物陶瓷基体; 一种位于该基体上的中间涂层, 该中间涂层包含 ZrO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 或者一种镧系元素的氧化物, 一种这些氧化物的混合物, 或者 Zr, Y, Al 或者镧系元素的复合氧化物和一种

选自于 Mo, W, Nb, Zr, Ta, Si 和 B 的金属; 以及一种位于该中间涂层上的涂层, 该涂层包含钇、可选的一种镧系元素和一种 3B 族元素的复合氧化物。

优选地, 所述钇和 3B 族元素的复合氧化物含有至多 80% (重量) 的 Y_2O_3 和至少 20% (重量) 的 Al_2O_3 。

(11) 一种耐热涂覆部件, 其包括一种金属、碳、或者碳化物、氮化物或者氧化物陶瓷基体; 一种位于该基体上的中间涂层, 该中间涂层包含镧系元素的氧化物、Y, Zr, Al 或 Si 的氧化物、这些氧化物的混合物、或者这些元素的复合氧化物; 以及一种位于该中间涂层上的涂层, 该涂层包含一种镧系元素、铝或钇的复合氧化物。

(12) 一种耐热涂覆部件, 其包括一种金属、碳、或者碳化物、氮化物或者氧化物陶瓷基体; 一种位于该基体上的中间涂层, 该中间涂层包含选自于 Mo, W, Nb, Zr, Ta, Si 和 B 的金属, 或者它们的碳化物或氮化物; 以及一种位于该中间涂层上的涂层, 该涂层包含铝的氧化物或者镧系元素的氧化物。

还提供了下述更具体的实施方案。

(13) 一种耐热涂覆部件, 其包括碳基体、在其上形成的 Yb_2O_3 隔离层, 以及在隔离层上形成的并且含有主要由至多 80% (重量) 的 Y_2O_3 和至少 20% (重量) 的 Al_2O_3 构成的复合氧化物的涂层。

(14) 一种耐热涂覆部件, 其包括碳基体、在其上形成的 ZrO_2 隔离层, 以及在隔离层上形成的并且含有主要由至多 80% (重量) 的 Y_2O_3 和至少 20% (重量) 的 Al_2O_3 构成的复合氧化物的涂层。

(15) 一种耐热涂覆部件, 其包括碳基体、在其上形成的 ZrO_2 和 Y_2O_3 隔离层, 以及在隔离层上形成的并且含有主要由至多 80% (重量) 的 Y_2O_3 和至少 20% (重量) 的 Al_2O_3 构成的复合氧化物的涂层。

(16) 一种耐热涂覆部件, 其包括碳基体、在其上形成的钨隔离层以及在隔离层上形成的并且含有主要由至多 80% (重量) 的 Y_2O_3 和至少 20% (重量) 的 Al_2O_3 构成的复合氧化物的涂层。

优选实施方案描述

在本发明的第一个实施方案中，耐热涂覆部件包括由选自于钼 Mo，钽 Ta，钨 W，锆 Zr 和碳 C 的材料制成的基体以及涂覆在基体上的含稀土的氧化物层。该涂覆部件设计用于真空或者惰性或还原性气氛中的粉末冶金金属、金属陶瓷或陶瓷的烧结或热处理，以便形成硬质合金或者类似产品。推荐依据产品本身以及烧结和热处理期间采用的温度和气体，对基体类型、涂覆氧化物的类型以及它们的组合进行改变和优化。

本发明的涂覆部件作为熔炼金属用的坩埚或者作为制作和烧结各种复合氧化物用的定位器件(jig)特别有效。这类定位器件的实例包括码砖机、匣钵、托架和模具。

本发明中，形成用于对粉末冶金金属、金属陶瓷和陶瓷进行烧结或热处理使用的耐热耐腐蚀部件的基体的材料选自于钼，钽，钨，锆和碳。

当采用碳作为基体时，碳基体的密度优选至少 1.5g/cm^3 ，更优选至少 1.6g/cm^3 ，最优选至少 1.70g/cm^3 。注意：碳的真密度为 2.26g/cm^3 。当基体密度低于 1.5g/cm^3 时，尽管这种低密度可使基体具有良好的抗热冲击性能，但是，孔隙率很高，这会使得基体更容易吸收大气中的湿气和二氧化碳，并且，有时导致在真空中释放出已吸收的湿气和二氧化碳。

当对透明陶瓷例如 YAG 进行烧结时，在真空、惰性气体或者弱还原性气氛中， $1500\text{-}1800^\circ\text{C}$ 的温度范围内的处理，由于温度高，可能在基体材料与涂覆氧化物之间以及涂覆氧化物与产品之间发生反应。因此，重要的是选择不利于发生这种反应的基体与涂覆氧化物组合。特别是在高于 1500°C 的温度下，当采用碳作为基体时，铝和稀土元素在真空或还原性气氛中趋于形成碳化物。在这种情况下，理想的是使用将钼、钽或钨基体与作为氧化物涂层的含稀土的氧化物组合在一起的涂覆定位器件。

为此，优选基体的线膨胀系数至少为 $4 \times 10^{-6} (1/\text{K})$ 。那么，将本

发明的第二个实施方案中的耐热涂覆部件定义为包括具有上述范围的线膨胀系数的基体和在其上涂覆的含稀土氧化物层。

更具体地，在第二个实施方案中，采用线膨胀系数至少为 4×10^{-6} (1/K) 的基体作为形成用于粉末冶金金属、金属陶瓷或陶瓷的烧结或热处理中、具有耐热性、耐腐蚀性和耐久性的涂覆部件的基体。优选基体的线膨胀系数为 4×10^{-6} - 50×10^{-6} (1/K)，更优选为 4×10^{-6} - 20×10^{-6} (1/K)。此处使用的线膨胀系数是本领域中公知的固体的热膨胀系数。该值由方程： $\alpha = (1/L_0) \times (dL/dt)$ 给定，其中， L_0 是 0℃ 时的长度， L 是 t ℃ 时的长度。注意：此处使用的线膨胀系数是在 20-100℃ 温度范围内的平均测量结果。

含稀土的氧化物作为防止与粉末冶金产品、金属陶瓷产品或者陶瓷产品反应的保护性涂层很有效，此类氧化物在 20-400℃ 温度范围内的线膨胀系数一般为 4×10^{-6} - 8×10^{-6} (1/K)。当在基体上采用热喷涂技术由这种稀土氧化物在基体上形成涂层时，重要的是基体的线膨胀系数等于或大于含稀土的氧化物涂层的线膨胀系数。这种安排能够限制涂层在热循环期间发生脱层。这是因为存在在热喷涂领域公知的锚固效应。

选择具有比涂层更高的线膨胀系数的基体能够增强这种锚固效应。应该了解：可以使用的基体材料的类型在某些情形下受到限制，原因是依据粉末冶金产品、金属陶瓷产品或者陶瓷产品所承受的焙烧或烧结温度和气氛或者热处理温度和气氛，还必须考虑基体的熔点和耐气氛腐蚀性。

例如，碳基体是一种在 1400-1600℃ 的真空气氛中使用的典型基体。由于密度低、重量轻、强度高并且易于机械加工，因此，碳基体被广泛地应用于烧结。当碳用作被氧化物涂层覆盖的基体时，该基体的线膨胀系数优选至少 4×10^{-6} (1/K)。如果线膨胀系数小于 4×10^{-6} (1/K)，则锚固效应变弱，当在至少 1400℃ 的高温下热循环时，热喷涂的涂层可能会发生剥落。

碳基体的线膨胀系数与碳基体的密度以及构成碳基体的一次颗粒

的颗粒尺寸和结晶度密切相关。甚至当基体具有高密度时，线膨胀系数随着构成碳基体的一次颗粒的颗粒尺寸和结晶度变化。因此，仅仅选择高密度的碳基体不够，因为如果线膨胀系数小于 $4 \times 10^{-6} (1/K)$ ，则锚固效应很弱，当在至少 1400°C 的高温下热循环时，热喷涂的涂层可能会发生剥落。

当对透明陶瓷例如 YAG 进行烧结的，在真空、惰性气体或者弱还原性气氛中， $1500-1800^\circ\text{C}$ 的温度范围内的处理，由于温度高，可能在基体材料与涂覆氧化物之间以及涂覆氧化物与产品之间发生反应。因此，重要的是选择不利于发生这种反应的基体与涂覆氧化物组合。特别是在高于 1500°C 的温度下，当采用碳作为基体时，铝和稀土元素在真空或还原性气氛中趋于形成碳化物。在这种情况下，理想的是使用将钼、钽或钨基体与作为氧化物涂层的含稀土的氧化物组合一起的涂覆定位器件。

在所述第一个和第二个实施方案中，基体的密度优选至少 1.5g/cm^3 ，特别是 $1.7-20\text{g/cm}^3$ 。

所述第一个和第二个实施方案中的涂覆部件具有涂覆在基体上的含稀土的氧化物层。此处使用的含稀土的氧化物是含有一种或几种稀土元素的氧化物，所述稀土元素选自于原子序数为 57-71 的元素。

在第一个实施方案的涂覆部件中，基体优选采用至少一种稀土元素的氧化物进行涂覆，所述稀土元素选自于 Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 和 Lu，更优选是 Er, Tm, Yb 和 Lu 的氧化物。

在第二个实施方案的涂覆部件中，基体优选采用至少一种稀土元素的氧化物进行涂覆，所述稀土元素选自于 Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 和 Gd，更优选是 Er, Tm, Yb, Lu 或 Gd 的氧化物。这是因为从 La 至 Tb 的轻质到中质稀土元素的氧化物在低于 1500°C 时，其晶体结构会发生转变，由于这种转变，涂层变脆并且易于剥落，污染产品和设备，或者一些氧化物会与碳反应。

氧化物涂层可以由一种或多种稀土氧化物组成。另一种方法是，在氧化物涂层中，可以将一种选自于 3A 族至 8 族元素的金属的氧化

物以最多 20% (重量), 尤其是最多 18% (重量) 的含量与稀土氧化物进行混合、组合或者层积。更优选地, 采用至少一种选自于 Al, Si, Zr, Fe, Ti, Mn, V 和 Y 的金属的氧化物。

此处使用的含稀土的氧化物优选是平均颗粒尺寸为 10-70 微米的颗粒形式。涂覆部件优选通过在惰性气氛例如氢气中对含稀土的材料进行等离子喷涂或者火焰喷涂, 使含有稀土的氧化物涂层在基体上沉积制备而成。如果必要, 可以在热喷涂之前, 采用适当的技术例如喷丸对基体进行表面处理。

或者, 涂覆部件通过在模具中将平均颗粒尺寸为 10-70 微米的含稀土的氧化物颗粒压制成型, 对该预型件热处理并且将其与基体结合制备而成。

当涂层是热喷涂的时, 含稀土的氧化物涂层的厚度为 0.02-0.4mm, 更优选为 0.1-0.2mm。如果低于 0.02mm, 存在涂覆部件重复使用时, 基体与正在烧结的材料发生反应的可能性。另一方面, 如果大于 0.4mm, 涂覆氧化物膜内部的热冲击可能会导致氧化物脱层, 有可能会造成产品的污染。当涂覆部件具有与基体结合一起的热处理预型件时, 没有对氧化物层的厚度加以特别限制。但是, 优选其厚度为 0.3-10mm, 特别是 1-5mm。

在第一个实施方案中, 氧化物涂层表面优选在氧化性气氛、真空或惰性气氛中进行热处理, 处理温度为 1200-2500℃, 更优选 1200-2000℃ 的高温。例如, 对热喷涂涂层表面, 采用氢/氢等离子体火焰在接近其熔点的温度进行烘烤。通过这种热处理, 涂层表面发生部分熔化, 结果表面变平滑, 粗糙度为 10 微米或更低。如果热处理温度低于 1200℃ 或者未进行热处理, 涂层表面可能不会被平滑至所要求的表面粗糙度水平。热处理温度高于 2500℃ 或高于喷涂层的熔点是不希望的, 因为氧化物涂层可能熔化或者蒸发。

通过热处理, 预型件或者热喷涂层形成的含稀土的氧化物层的硬度得到提高, 从而防止产品焙烧时与其发生熔合或者防止涂层发生剥落。

在第一个实施方案的涂覆部件中，含稀土的氧化物涂层包括维氏硬度（HV）至少为 50 的表面层。优选表面层的维氏硬度（HV）至少为 80，更优选至少 100，甚至更优选至少为 150。维氏硬度的上限并不关键，但是一般至多 3000，优选至多 2500，更优选至多 2000，甚至更优选至多 1500。如果表面硬度太低，在对涂覆部件上的材料进行焙烧时，焙烧的材料会与含稀土的氧化物涂层熔合一起，结果，可能最终导致含稀土的氧化物涂层的表面部分剥离或者撕掉。如果表面硬度太高，含稀土的氧化物涂层可能会开裂。

优选氧化物涂层表面层在中心线的平均表面粗糙度（Ra）至多 20 微米。对于热喷涂涂层，为了能够对其上的材料进行有效烧结，优选其表面粗糙度（Ra）为 2-20 微米，特别是 3-10 微米。如果表面粗糙度低于 2 微米，则涂层太平整，可能会影响位于涂层上面的材料进行烧结收缩。表面粗糙度高于 20 微米可能会使得材料在烧结期间变形。

当对含稀土的氧化物颗粒的预型件热处理并且将其与基体结合制成涂覆部件时，热处理后的预型件的硬度非常高，这样便能够对在涂覆部件上的粉末冶金金属、金属陶瓷或者陶瓷材料进行有效烧结，而与预型件的表面粗糙度无关。

也可以通过热喷涂氧化物，形成表面粗糙度（Ra）至少 2 微米的氧化物涂层，可选对该涂层进行表面加工，例如进行抛光。

在第三个实施方案中，耐热涂覆部件包括采用特定层涂覆的基体，该特定涂层典型地是钇或者镧系元素与 3B 族元素的复合氧化物层。

用于形成在粉末冶金金属、金属陶瓷或者陶瓷的烧结或热处理中使用的耐热、耐腐蚀、寿命长的部件的基体选自于难熔金属（例如：钼、钽、钨、锆和钛）、碳、上述元素的合金、氧化物陶瓷（例如氧化铝和富铝红柱石）、碳化物陶瓷（例如碳化硅和碳化硼）以及氮化物陶瓷（例如氮化硅）。

在第三个实施方案中，在基体上形成有中间涂层。此处可以使用的中间涂层包括：

（i）镧系元素的氧化物层、Y、Zr、Al 或 Si 的氧化物层、这些

氧化物的混合物层或者上述这些元素的复合氧化物层,

(ii) 选自于 Mo, W, Nb, Zr, Ta, Si 和 B 的金属的层、或者上述金属的碳化物或氮化物层, 以及

(iii) ZrO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 或者镧系元素的氧化物、上述氧化物的混合物、Zr, Y, Al 或镧系元素的复合氧化物, 以及选自于 Mo, W, Nb, Zr, Ta, Si 和 B 的金属的涂层。

在中间涂层 (iii) 中, 氧化物与金属元素的比例用 $[(\text{氧化物}) / (\text{氧化物} + \text{金属元素})]$ 表示, 其值优选为 30-70% (重量)。

根据本发明, 在中间层上形成最上面的涂层。如果最上面的涂层不是通过中间涂层而是直接在基体上形成, 则存在下述情形: 当将硬质合金形成材料置于最上面的涂层上并且在真空或者惰性气氛或者弱还原性气氛中, 1300-1500℃ 下进行烧结时, 依据烧结温度和气氛, 在基体材料与最上面的涂层之间可能会发生反应。特别是当采用碳作为基体材料时, 在温度高于 1400℃ 很可能会发生反应。通过与碳反应, 氧化铝发生强烈分解和蒸发, 并且与基体分离。某些镧系元素在真空下可能会形成碳化物。一旦转变成碳化物, 氧化物涂层可能很容易从基体上剥落。

所以, 为了防止分解和蒸发或者限制碳化物的形成, 采用难熔金属如 Mo, Ta, W 或 Si, 不易于和碳形成碳化物的镧系元素的氧化物例如 Eu 或 Yb 的氧化物, 或者由如上 (i) -(iii) 中所示的难熔金属和镧系元素的氧化物或另一种氧化物例如 ZrO_2 或 Al_2O_3 , 在碳基体上形成中间层作为隔离层。最上面的涂层 (iv) - (vii) 下面将进行介绍。例如, 由 Al 和 Y 构成的复合氧化物或者由 Al 和镧系元素构成的复合氧化物涂层, 或者镧系元素的氧化物、氧化铝、氧化锆或者氧化钇的涂层, 或者由上述各种氧化物的化合物或混合物构成的涂层在中间涂层上形成, 以便防止在碳界面处发生分离或者防止硬质合金产品粘着在涂覆部件上。

中间隔离层的主要组份理想的是: 对于金属层采用钨 W, 而对于氧化物层则采用 Yb_2O_3 和/或 ZrO_2 。

提供金属、氧化物、碳化物、氮化物等的中间涂层(i)-(iii)能够提高在重复热循环期间与基体的界面结合力。当采用难熔金属例如W或Si作为隔离层时,在1450℃或更高温度的热处理期间,难熔金属与碳基体反应形成碳化物。具体地,钨转变成碳化钨WC,而硅则转变成碳化硅SiC。对于Si,如果处理在氮气气氛中进行,则会转变成氮化硅。碳基体与难熔金属界面处转变成碳化物或氮化物能够显著改善与基体的结合强度。

另外,提供中间涂层能够有效地限制 Y_2O_3 ,镧系元素的氧化物(如 Gd_2O_3)和 Al_2O_3 发生分解和蒸发或者形成碳化物,上述氧化物在真空中容易与碳发生反应。

根据上述以及其它原因,防止涂覆部件与焙烧的产品发生粘附、防止最上面涂层发生蒸发以及防止最上面涂层与基体发生分离都已成为可能。结果,已制备出在中间涂层上存在氧化物或者复合氧化物涂层的涂覆定位器件。

在形成中间涂层中使用的镧系元素的氧化物是选自于原子序数为57-71的稀土元素的氧化物。除了稀土氧化物之外,可以将选自于3A-8族的金属的氧化物与之混合或者组合或者层积。进一步优选的是,可以使用至少一种选自于Al, Si, Zr, Fe, Ti, Mn, V和Y的金属的氧化物。

本发明中,最上面涂层在中间涂层上形成。此处可以使用的最上面涂层包括:

- (iv) 含有镧系元素和3B族元素的复合氧化物的层,
- (v) 含有钇和3B族元素的复合氧化物的层,
- (vi) 含有钇、镧系元素和3B族元素的复合氧化物的层, 以及
- (vii) 含有镧系元素、铝或钇的氧化物的层。

涂层(iv)可以进一步含有镧系元素的氧化物和/或3B族元素的氧化物;涂层(v)可以进一步含有钇的氧化物和/或3B族元素的氧化物;涂层(vi)可以进一步含有钇的氧化物、镧系元素的氧化物或3B族元素的氧化物或者这些氧化物的混合物。

镧系元素是原子序数为 57-71 的稀土元素。3B 族元素指的是 B, Al, Ga, In 和 Tl。这些元素的复合氧化物的形成能够阻止涂覆部件与被烧结产品反应或者与之发生粘附。当焙烧一种碳化钨材料（典型的硬质合金形成材料）时情况尤其如此，因为与碳化钨中的钨或钴的反应受到抑制，结果，防止了粘附的发生。消除了因产品粘附而使涂层脱离基体的危险，并且，能够获得用于焙烧、能够长久承受热循环的涂覆部件。

在 3B 元素中，理想的是铝和钇的复合氧化物。铝与选自于 Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Yb 和 Lu 的镧系元素的复合氧化物尤其理想。

在涂层 (iv) - (vi) 中，钇和/或镧系元素与 3B 族元素的比例表示为：(钇和/或镧系元素) / (钇和/或镧系元素+3B 族元素)，该比例值优选 10-90% (重量)。如果 3B 族元素太多，则涂层与基体之间的结合力可能会因热处理而减弱，结果导致涂层的分离。3B 族元素太少则可能使得涂层夺取硬质合金形成元素。

至于钇和铝的复合氧化物的重量比，该复合氧化物优选由至多 80% (重量) 的 Y_2O_3 组份和至少 20% (重量) 的 Al_2O_3 组份组成。更优选地，该复合氧化物优选由 70-30% (重量) 的 Y_2O_3 组份和 30-70% (重量) 的 Al_2O_3 组份组成。如果 Y_2O_3 组份比例大于 80% (重量)，由于 Al_2O_3 组份的含量较少，涂层可能会夺取硬质合金形成元素。如果 Al_2O_3 组份比例过高，则涂层与基体之间的结合力可能会因热处理而大大降低，结果导致涂层的分离。

中间涂层和最上面涂层优选采用热喷涂形成。即：上述涂层可以作为热喷涂膜形成。热喷涂通常可以采用众所周知的技术实施。用于形成热喷涂膜的原料颗粒例如复合氧化物、氧化物或金属颗粒的平均颗粒尺寸为 10-70 微米。在氢气或氮气的惰性气氛中，将原料颗粒等离子喷涂或者火焰喷涂至上述基体上，从而形成本发明范围内的涂覆部件。如果必要，可以在热喷涂操作之前，采用适当的技术例如喷丸对基体表面进行处理。也可以对基体表面进行喷丸，在基体上形成难熔金属、碳化物或氮化物的中间层，对中间层再进行喷丸，并且在基

上形成最上面的氧化物或者复合氧化物涂层。应该了解，采用除热喷涂之外的其它涂覆技术，例如浆液涂覆，也能够获得同样的结果。

中间涂层和最上面涂层的总厚度优选为 0.02-0.4mm，更优选为 0.1-0.2mm。如果总厚度小于 0.02mm，存在重复使用之后，基体与正在烧结的材料发生反应的可能性。如果总厚度大于 0.4mm，涂覆氧化物膜内部的热冲击可能会导致氧化物脱层，有可能会造成产品的污染。中间涂层的厚度占总厚度的比例优选为 1/2-1/10，更优选为 1/3-1/5，原因是中间涂层厚度处于上述范围时能够充分发挥其作用。

根据本发明的第一个至第三个实施方案，采用上述方式制备的耐热涂覆部件可以用来在最高 2000℃，优选 1000-1800℃下，对粉末冶金金属、金属陶瓷和陶瓷进行有效热处理或烧结，时间为 1-50 小时。热处理或烧结的气氛优选是真空或者惰性气氛或者还原性气氛。

典型地，本发明的涂覆部件用于如上所述的金属或陶瓷的热处理（尤其是焙烧或烧结）。更具体地，将待热处理的金属或陶瓷材料置于所述涂覆部件上，由此，对材料进行加热或烧结处理，其加热处理温度处于上述温度范围内，而且，在第一个或者第二个实施方案中，该温度最高为 1800℃，特别是 900-1700℃，处理时间为 1-50 小时。热处理或烧结的气氛优选是真空或者氧分压不大于 0.01MPa 的惰性气氛或者还原性气氛。

示例性的金属和陶瓷包括铬合金、钼合金、碳化钨、碳化硅、氮化硅、硼化钛、氧化硅、稀土-铝的复合氧化物、稀土-过渡族金属合金、钛合金、稀土氧化物和稀土复合氧化物。本发明的涂覆部件，其典型形式为定位器件，在碳化钨、稀土氧化物、稀土-铝的复合氧化物以及稀土-过渡族金属合金的生产中特别有效。更具体地，本发明的涂覆部件能够有效地用于生产可透磁性陶瓷例如 YAG 和硬质合金例如碳化钨，用于生产在烧结磁体中使用的 Sm-Co 合金、Nd-Fe-B 合金和 Sm-Fe-N 合金，以及用于生产在烧结磁致伸缩材料中使用的 Tb-Dy-Fe 合金和在烧结蓄热材料中使用的 Er-Ni 合金。

合适的惰性气氛的实例包括氢气和氮气（N₂）气氛。合适的还原

性气氛的实例包括氢气、其中采用碳加热器的惰性气氛以及还含有百分之几的氢气的惰性气氛。氧分压不高于 0.01MPa 能够确保涂覆部件在热处理或烧结操作期间保持耐腐蚀性。

除了具有良好的耐热性能之外，本发明的涂覆部件还具有良好的耐腐蚀性和非反应性，因此，能够用于真空或者惰性气氛或还原性气氛中的粉末冶金金属、金属陶瓷或陶瓷材料的烧结或热处理。当含稀土的氧化物涂层的表面层的维氏硬度至少为 50HV 时，能够防止该含稀土的氧化物涂层从基体上剥离。当该氧化物涂层表面的中心线平均粗糙度 Ra 最大为 20 微米时，能够有效地防止粉末冶金金属、金属陶瓷或者陶瓷产品在烧结或热处理期间发生变形。

实施例

提供下面的实施例和对照例为的是对本发明进行说明，并不是对本发明的范围进行限制。

实施例 I

提供尺寸为 50 × 50 × 5mm 的碳基体。在实施例 1-6 中，采用喷丸使基体表面粗糙化，之后，在氢气/氢气气氛中，将具有如表 1 所示的组成和平均颗粒尺寸的含稀土的氧化物颗粒等离子喷涂到基体表面上，由此，采用一层含稀土的氧化物对基体进行涂覆，形成涂覆部件。然后，对所述喷涂试样在真空或者在氢气中进行热处理或者采用氢气/氢气等离子体火焰进行烘烤，如表 2 所示。

在实施例 7-11 中，使用的是组成如表 1 所示的氧化物粉末并且采用模压技术将其压制尺寸为 60 × 60 × 2-5mm 的预型件。然后，在氧化性气氛中，1700℃ 下，对预型件热处理 2 个小时，获得一个稀土氧化物板。将该板粘附在基体上，制备出覆盖稀土氧化物的部件。

在对照例 1 和 2 中，在如表 1 和 2 所示的条件下制备出类似的涂覆部件。

测试了涂覆部件的物理性能。结果如表 1 所示。组成采用感应耦合等离子体谱仪(Seiko SPS-4000)测量。平均颗粒尺寸采用激光衍射方法(Nikkiso FRA)测量。还测量了热喷涂涂层和热处理的预型件的物

理性能, 结果如下表 2 所示。热喷涂涂层的厚度根据采用光学显微镜拍摄的涂层横截面图像来确定。表面粗糙度 Ra 根据 JIS B0601 采用表面粗糙度测量仪 (SE3500K; Kosaka Laboratory, Ltd.) 测量。维氏硬度根据 JIS R1610, 在表面进行镜面抛光之后, 采用数字式显微硬度计 (Matsuzawa SMT-7) 测定。

接下来, 将碳化钨粉末与 10% (重量) 的钴粉末混合, 并且, 将混合物压制成尺寸为 $10 \times 40 \times 3\text{mm}$ 的压坯。将压坯放在涂覆稀土氧化物的部件 (定位器件) 上并且在低真空, 1400°C 下烧结 2 个小时。所述烧结在碳加热炉中进行, 烧结工艺为: 以 $300^\circ\text{C}/\text{小时}$ 的速度升温至最高 1400°C , 在该温度下保持预定时间, 然后, 以 $400^\circ\text{C}/\text{小时}$ 的速度降温。该烧结循环重复进行两次, 之后, 检测涂覆部件上稀土氧化物涂层从基体上的剥离情况、涂覆部件与烧结试样之间的粘附情况和试样的翘曲情况。结果如表 3 所示。

表 1

	组成 (重量比)	平均颗粒尺寸 (微米)	基体材料	基体密度 (g/cm^3)
实施例 1-3	Yb_2O_3	40	C	1.7
实施例 4-6	Er_2O_3	50	C	1.7
实施例 7	Yb_2O_3	40	C	1.7
实施例 8	Dy_2O_3	50	C	1.7
实施例 9	Sm_2O_3	40	C	1.7
实施例 10	Gd_2O_3	40	C	1.7
实施例 11	$\text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (50:50)	40	C	1.7
对照例 1	Al_2O_3	40	C	1.7
对照例 2	Y_2O_3	60	C	1.7

表 2

	涂层	涂层厚度(mm)	热处理条件	热处理之前		热处理之后	
				粗糙度 Ra(μm)	硬度 (HV)	粗糙度 Ra(μm)	硬度 (HV)
实施例1	Yb ₂ O ₃ 喷涂层	0.20	无	7	80	7	80
实施例2	Yb ₂ O ₃ 喷涂层	0.15	真空中, 1500℃			5	100
实施例3	Yb ₂ O ₃ 喷涂层	0.30	空气中, 等离子 体火焰			2	200
实施例4	Er ₂ O ₃ 喷涂层	0.15	无	8	65	8	65
实施例5	Er ₂ O ₃ 喷涂层	0.20	空气中, 1600℃			6	85
实施例6	Er ₂ O ₃ 喷涂层	0.20	空气中, 等离子 体火焰			3	160
实施例7	Yb ₂ O ₃ 预型件	5	空气中, 1700℃	3	45	0.5	1015
实施例8	Dy ₂ O ₃ 预型件	3	空气中, 1700℃	4	40	0.3	650
实施例9	Sm ₂ O ₃ 预型件	2	空气中, 1700℃	6	38	1	205
实施例10	Gd ₂ O ₃ 预型件	4	空气中, 1700℃	7	48	1.5	310
实施例11	Gd ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃ 预型件	5	空气中, 1700℃	5	35	0.8	2130
对照例1	Al ₂ O ₃ 膏剂涂 覆层	0.2	无	25	30	25	30
对照例2	Y ₂ O ₃ 预型件	3	无	5	40	5	40

表 3

	涂层外观	试样的粘附	试样的翘曲
实施例 1	无剥落	无	0.2 mm
实施例 2	无剥落	无	0.1 mm
实施例 3	无剥落	无	0.1 mm
实施例 4	无剥落	无	0.3 mm
实施例 5	无剥落	无	0.2 mm
实施例 6	无剥落	无	0.1 mm
实施例 7	无剥落	无	0.1 mm
实施例 8	无剥落	无	0.1 mm
实施例 9	无剥落	无	0.1 mm
实施例 10	无剥落	无	0.1 mm
实施例 11	无剥落	无	0.2 mm
对照例 1	剥落	粘附	1 mm
对照例 2	开裂	无	0.5 mm

与处理之前相比, 实施例 1-11 的定位器件在碳加热炉中热处理之后保持不变。烧结时, 试样未与定位器件粘附, 而且变形很小。相反, 在碳加热炉中热处理之后, 对照例 1 和 2 的定位器件发生表面开裂或者氧化物脱落, 导致腐蚀。在对照例 1 中, 试样与定位器件粘附一起, 并且出现明显变形。

实施例 II

提供如下几种基体材料: 碳、钼、钽、钨、铝、不锈钢、烧结氧化铝和烧结氧化钇(后面两个是氧化物陶瓷), 上述各种材料的热膨胀系数不同, 如表 4 所示。将所述各基体材料加工成尺寸为 50 × 50 × 5 mm 的基体。采用喷丸使基体表面粗糙化, 之后, 在氢气/氢气气氛中, 将含稀土的氧化物颗粒等离子喷涂到基体表面上, 由此, 形成具有 200 微米厚的含稀土的氧化物涂层的喷涂涂覆部件。

注意: 如表 4 所示的基体的热膨胀系数使用热机械分析仪

TMA8310 (Rigaku Denki K.K.), 根据一种微分膨胀方法, 在惰性气氛中, 利用尺寸为 $3 \times 3 \times 15\text{mm}$ 的棱柱试样进行测量. 测量结果是 $20\text{-}100^\circ\text{C}$ 温度范围内的平均热膨胀系数.

在实施例 12-17 和 21-27 以及对照例 3-5 中, 喷涂时采用 Er_2O_3 或者 Yb_2O_3 粉末. 在实施例 18 中, 按照 Yb_2O_3 与 Zr_2O_3 的重量比为 $80\text{wt}\%: 20\text{wt}\%$ 的比例, 对 Yb_2O_3 粉末与 Zr_2O_3 粉末进行混合, 形成用于喷涂的混合物. 在实施例 19 中, 喷涂时使用的是由 $90\text{wt}\%\text{Yb}_2\text{O}_3$ 与 $10\text{wt}\%\text{Zr}_2\text{O}_3$ 化学组合而成的粉末. 在实施例 20 中, 将 Yb_2O_3 粉末喷涂形成 100 微米厚的涂层, 之后, 通过热喷涂在其上形成 100 微米厚的 Y_2O_3 涂层.

将基体热膨胀系数不同的上述喷涂涂覆部件置于碳加热炉中. 将加热炉抽真空, 在氦气氛中, 以 $400^\circ\text{C}/\text{小时}$ 的速度加热至最高 800°C , 再次抽真空, 并且, 在 10^{-2} 托的真空气氛中, 以 $400^\circ\text{C}/\text{小时}$ 的速度加热至预定温度. 在该温度下保持某一时间之后, 关闭加热器. 在 1000°C 引入氦气, 之后, 加热炉以 $500^\circ\text{C}/\text{小时}$ 的速度冷却至室温. 此加热和冷却循环重复进行 10 次. 在热循环试验之后, 在放大倍数为 $100\times$ 的显微镜下观察涂覆部件, 确定喷涂涂层是否从基体上剥落. 结果如表 5 所示.

表 4

	喷涂涂层组成	基体材料	基体密度 (g/cm ³)	基体的热膨胀系数 (1/K)
实施例 12	Er ₂ O ₃	C	1.70	4.2 ×10 ⁻⁶
实施例 13	Er ₂ O ₃	C	1.75	5.2 ×10 ⁻⁶
实施例 14	Er ₂ O ₃	C	1.82	6 ×10 ⁻⁶
实施例 15	Yb ₂ O ₃	C	1.70	4.2 ×10 ⁻⁶
实施例 16	Yb ₂ O ₃	C	1.75	5.2 ×10 ⁻⁶
实施例 17	Yb ₂ O ₃	C	1.82	6 ×10 ⁻⁶
实施例 18	Yb ₂ O ₃ +Zr ₂ O ₃ (80 wt%:20 wt%)	C	1.82	6 ×10 ⁻⁶
实施例 19	Yb ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃ (90 wt%:10 wt%)	C	1.70	4.2 ×10 ⁻⁶
实施例 20	上面的 Y ₂ O ₃ / 下面的 Yb ₂ O ₃ (100 μ m/100 μ m)	C	1.75	5.2 ×10 ⁻⁶
实施例 21	Yb ₂ O ₃	Mo	10.2	5.3 ×10 ⁻⁶
实施例 22	Yb ₂ O ₃	Ta	16.6	6.3 ×10 ⁻⁶
实施例 23	Yb ₂ O ₃	W	19.1	4.5 ×10 ⁻⁶
实施例 24	Yb ₂ O ₃	Al	2.7	23.1 ×10 ⁻⁶
实施例 25	Yb ₂ O ₃	不锈钢	8.2	14.7 ×10 ⁻⁶
实施例 26	Yb ₂ O ₃	烧结 Al ₂ O ₃	3.97	8.6 ×10 ⁻⁶
实施例 27	Yb ₂ O ₃	烧结 Y ₂ O ₃	4.50	9.3 ×10 ⁻⁶
对照例 3	Er ₂ O ₃	C	1.74	1.5 ×10 ⁻⁶
对照例 4	Yb ₂ O ₃	C	1.74	1.5 ×10 ⁻⁶
对照例 5	Yb ₂ O ₃	C	1.60	2.5 ×10 ⁻⁶

表 5

	测试温度 (℃)	保持时间 (小时)	第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次	第7次	第8次	第9次	第10次	10次之后的 观察结果
实施例12	1400	4	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	未剥离
实施例13	1400	4	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	未剥离
实施例14	1400	4	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	未剥离
实施例15	1500	4	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	未剥离
实施例16	1500	4	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	未剥离
实施例17	1500	4	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	未剥离
实施例18	1500	4	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	未剥离
实施例19	1500	4	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	未剥离
实施例20	1500	4	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	未剥离
实施例21	1600	4	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	未剥离
实施例22	1600	4	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	未剥离
实施例23	1600	4	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	未剥离
实施例24	500	4	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	未剥离
实施例25	900	4	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	未剥离
实施例26	1400	4	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	未剥离
实施例27	1500	4	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	未剥离
对照例3	1400	4	通过	通过	报废	报废	报废	报废	报废	报废	报废	报废	第3次中剥离
对照例4	1500	4	通过	通过	通过	通过	通过	报废	报废	报废	报废	报废	第6次中剥离
对照例5	1500	4	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	通过	报废	报废	第9次中剥离

与处理之前相比, 实施例 12-27 的喷涂涂覆部件在碳加热炉中, 真空热循环试验 10 个循环之后保持不变, 未观察到涂层从基体上剥离的迹象。在对照例 3-5 的涂覆部件中, 涂层在热循环期间从基体上剥离。已证实: 当涂层喷涂在热膨胀系数至少为 4×10^{-6} (1/K) 的基体上时, 由于涂层在热循环期间未从基体上剥离, 故涂覆部件具有耐久性。

实施例 III

提供如下几种基体材料: 碳、钼、氧化铝陶瓷、富铝红柱石陶瓷和碳化硅。将所述各基体材料加工成尺寸为 $50 \times 50 \times 5$ mm 的基体。采用喷丸使基体表面粗糙化。在对照例 6-10 中, 在氢气/氢气气氛中, 将含钇或者镧系元素和铝的复合氧化物颗粒等离子喷涂到基体表面上, 由此, 形成具有 100 微米厚的氧化物涂层的喷涂涂覆部件。

为了防止与碳基体反应和提高与基体的结合强度, 在实施例 28-32 中, 在氢气/氢气气氛中, 等粒子喷涂钨或硅颗粒作为隔离层, 形成 50 微米厚的金属涂层。在氢气/氢气气氛中, 将 Yb_2O_3 颗粒、 Gd_2O_3 颗粒, 或者含有 Y, Yb 或 Gd 和 Al 的复合氧化物颗粒等离子喷涂到所述金属涂层上, 由此, 形成总涂层厚度为 100 微米的双重喷涂涂覆部件。

在实施例 33-39 中, 在氢气/氢气气氛中, 等粒子喷涂 Y, Yb 或 Zr 氧化物的颗粒、或者 Yb 或 Al 氧化物的颗粒与金属 W 颗粒的混合物, 形成 50 微米厚的涂层。在氢气/氢气气氛中, 将 Yb_2O_3 颗粒、 Gd_2O_3 颗粒, 或者含有 Yb, Gd 或 Y 和 Al 的复合氧化物颗粒等离子喷涂到所述涂层上, 由此, 形成总涂层厚度为 100 微米的双重喷涂涂覆部件。

在对照例 11-13 中, 采用与对照例 6-10 中所用相同的方法制备出涂层厚度为 100 微米的喷涂涂覆部件, 只是使用的是 Y_2O_3 颗粒、 Al_2O_3 颗粒或者 Y+Zr 颗粒。

在对照例 14 中, 在氢气/氢气气氛中, 等粒子喷涂钨颗粒, 形成 50 微米厚的金属涂层。在氢气/氢气气氛中, 将 Y_2O_3 颗粒等离子喷涂到所述金属涂层上, 由此, 形成总涂层厚度为 100 微米的双重喷涂涂

覆部件。

通过截取涂层剖面、对该剖面抛光并且在低放大倍数的电子显微镜下观察，测量试样涂层薄膜的厚度。

在 10^{-2} 托的真空气氛中，以 $400^{\circ}\text{C}/\text{小时}$ 的速度将实施例 28-39 和对照例 6-14 的试样加热至 1550°C 。在该温度下保持 2 小时之后，关闭加热器。在 1000°C 下引入氢气，之后，以 $500^{\circ}\text{C}/\text{小时}$ 的速度将加热炉冷却至室温。

接下来，将碳化钨粉末与 10%（重量）的钴粉末混合，并且，将混合物压制成直径 20mm、厚度 10mm 的压坯。将压坯放在已在 1550°C 下热处理的涂覆部件上。然后放在碳加热炉中。将加热炉抽真空，在氮气氛中，以 $400^{\circ}\text{C}/\text{小时}$ 的速度加热至最高 800°C ，再次抽真空，并且，在 10^{-2} 托的真空气氛中，以 $400^{\circ}\text{C}/\text{小时}$ 的速度加热至预定温度。在该温度下保持 2 小时之后，关闭加热器。在 1000°C 下引入氢气，之后，以 $500^{\circ}\text{C}/\text{小时}$ 的速度将加热炉冷却至室温。该加热和冷却循环重复进行 5 次，条件是在每个循环开始时，将一个新压坯放在涂覆部件上。热循环试验之后，观察涂覆部件上是否由于焙烧压坯的粘附而使喷涂的复合氧化物涂层脱离了基体。结果如表 7 所示。

表 6

	最上面涂层的组成	中间涂层的组成	基体材料
实施例 28	Yb_2O_3 (100wt%)	W (100wt%)	C
实施例 29	Gd_2O_3 (100wt%)	W (100wt%)	C
实施例 30	$\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (50 wt%+50 wt%)	W (100wt%)	C
实施例 31	$\text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (70 wt%+30 wt%)	W (100wt%)	C
实施例 32	$\text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (50 wt%+50 wt%)	Si (100wt%)	C
实施例 33	$\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (50 wt%+50 wt%)	Yb_2O_3 (100wt%)	C
实施例 34	Yb_2O_3 (100wt%)	Y_2O_3 (100wt%)	C
实施例 35	$\text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (60 wt%+40 wt%)	Yb_2O_3 (100wt%)	C
实施例 36	$\text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (50 wt%+50 wt%)	$\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ (70 wt%+30 wt%)	C
实施例 37	$\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (70 wt%+30 wt%)	$\text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{W}$ (40 wt%+60 wt%)	C
实施例 38	$\text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (50 wt%+50 wt%)	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{W}$ (60 wt%+40 wt%)	C
实施例 39	Gd_2O_3 (100wt%)	Yb_2O_3 (100wt%)	C
对照例 6	$\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (50 wt%+50 wt%)	无	C
对照例 7	$\text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (70 wt%+30 wt%)	无	Mo
对照例 8	$\text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (60 wt%+40 wt%)	无	氧化铝
对照例 9	$\text{Lu}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (60 wt%+40 wt%)	无	富铝红柱石
对照例 10	$\text{Er}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (40 wt%+60 wt%)	无	SiC
对照例 11	Y_2O_3 (100wt%)	无	C
对照例 12	Al_2O_3 (100wt%)	无	C
对照例 13	$\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ (70 wt%+30 wt%)	无	C
对照例 14	Y_2O_3 (100wt%)	W (100wt%)	C

表 7

	烧结温度(℃)	第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	热循环试验之后的观察结果
实施例 28	1450	通过	通过	通过	通过	通过	未剥离
实施例 29	1450	通过	通过	通过	通过	通过	未剥离
实施例 30	1450	通过	通过	通过	通过	通过	未剥离
实施例 31	1450	通过	通过	通过	通过	通过	未剥离
实施例 32	1450	通过	通过	通过	通过	通过	未剥离
实施例 33	1450	通过	通过	通过	通过	通过	未剥离
实施例 34	1450	通过	通过	通过	通过	通过	未剥离
实施例 35	1450	通过	通过	通过	通过	通过	未剥离
实施例 36	1450	通过	通过	通过	通过	通过	未剥离
实施例 37	1450	通过	通过	通过	通过	通过	未剥离
实施例 38	1450	通过	通过	通过	通过	通过	未剥离
实施例 39	1450	通过	通过	通过	通过	通过	未剥离
对照例 6	1350	通过	通过	报废	报废	报废	第3次中剥离
对照例 7	1350	通过	通过	报废	报废	报废	第3次中剥离
对照例 8	1350	通过	通过	报废	报废	报废	第3次中剥离
对照例 9	1350	通过	通过	报废	报废	报废	第3次中剥离
对照例 10	1350	通过	通过	报废	报废	报废	第3次中剥离
对照例 11	1350	报废	报废	报废	报废	报废	第1次中剥离
对照例 12	1350	报废	报废	报废	报废	报废	第1次中剥离
对照例 13	1350	报废	报废	报废	报废	报废	第1次中剥离
对照例 14	1450	通过	通过	报废	报废	报废	第3次中剥离

在实施例 28-39 的喷涂涂覆部件中, 在碳加热炉中, 真空气氛下, 经过 5 次连续的烧结 WC/Co 硬质合金试验之后, 未观察到涂层的剥离。相反, 在对照例 6-14 的喷涂涂覆部件中, 经过 5 次连续的烧结试验之后, 由于 WC/Co 试样的粘附, 涂层出现了剥离。因此, 证明: 基体上涂覆含有钇、镧系元素和铝的复合氧化物涂层的喷涂涂覆部件

具有耐久性，原因是因 WC/Co 硬质合金试样粘附引起的喷涂层剥落的程度最小。使用含有难熔金属、铜系元素的氧化物或者难熔金属和铜系元素的氧化物的混合物的隔离层，能够进一步提高耐久性。

实施例 IV

为了检测基体的热膨胀系数以及上涂层的硬度和组成对涂覆部件耐久性的影响，进行了模拟硬质合金烧结过程的热循环试验，以观察涂层是否出现剥离。下面介绍该试验及其结果。

提供如表 8 所示热膨胀系数不同的碳基体材料。将所述各基体材料加工成尺寸为 50 × 50 × 5mm 的基体。采用喷丸使基体表面粗糙化。在氢气/氩气气氛中，将氧化物颗粒等离子喷涂到基体表面上并且热处理，由此，形成存在厚 100 微米并且具有一定硬度和粗糙度的涂层的喷涂涂覆部件（实施例 40-43 和对照例 17-19）。在对照例 15 和 16 中，将氧化物粉末与粘结剂和水混合，形成膏剂，将此膏剂涂覆在基体表面上，形成存在具有一定硬度和粗糙度的涂层的涂覆部件。

在 10^{-2} 托的真空气氛中，以 400℃/小时的速度将实施例 40-43 和对照例 15-19 的试样加热至 1550℃。在该温度下保持 2 小时之后，关闭加热器。在 1000℃下引入氢气，之后，以 500℃/小时的速度将加热炉冷却至室温。该步骤的目的是去除水分和防止涂层早期剥离。

接下来，将碳化钨粉末与 10%（重量）的钴粉末混合，并且，将混合物压制成直径 20mm、厚度 10mm 的形成硬质合金的压坯。将压坯放在已在 1550℃下热处理的涂覆部件上。然后放在碳加热炉中。将加热炉抽真空，在氩气氛中，以 400℃/小时的速度加热至最高 800℃，再次抽真空，并且，在 10^{-2} 托的真空气氛中，以 400℃/小时的速度加热至 1450℃（硬质合金的烧结温度）。在该温度下保持 2 小时之后，关闭加热器。在 1000℃下引入氢气，之后，以 500℃/小时的速度将加热炉冷却至室温。该加热和冷却循环重复进行 10 次，条件是在每个循环开始时，将一个新压坯放在涂覆部件上。热循环试验之后，观察涂覆部件上的涂层是否脱离了基体。结果如表 9 所示。

涂层通过下述机制剥离。钴在 1450℃的烧结温度下从硬质合金试

样底部渗出, 并且, 然后, 在凝固冷却期间, 附着在涂层上, 结果, 硬质合金试样与涂层粘附一起。在回到室温之后, 将硬质合金试样从定位器件上取下时, 涂层发生剥离, 结果使下面的碳表面暴露出来。

实施例 40 以及对照例 15 和 16 的目的是检测耐久性随上涂层的硬度的变化情况。对于同样的材料 (Yb_2O_3), 上涂层的硬度越高, 耐久性越好。对于其它材料 (Al_2O_3), 结果也如此。

实施例 41 以及对照例 17 的目的是检测当上涂层的硬度相同时, 耐久性随基体的热膨胀系数的变化情况。对于同样的材料 (Yb_2O_3) 和相同的硬度, 基体的热膨胀系数越高, 耐久性越好。

实施例 42 和 43 以及对照例 18 和 19 的目的是检测耐久性随中间涂层存在与否以及涂层组成的变化情况。存在 Yb_2O_3 或 ZrO_2 的中间涂层以及 $\text{Y}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$ 的上涂层的涂覆部件充分耐用, 原因是在进行 10 次热循环试验之后, 未出现剥离。

显然, 通过使用具有高硬度的上涂层和具有高热膨胀系数的基体, 以及选择不易与待烧结试样粘附的材料作为上涂层, 能够获得一种当用于在至少 1400°C 下对待烧结的硬质合金试样进行烧结时保持耐久性的碳基定位器件。

表 8

	上涂层 (重量比)	中间涂层 (重量比)	上涂层硬 度(HV)	上涂层粗 糙度 Ra(μm)	基体	基体热膨 胀系数
实施例 40	Yb ₂ O ₃ 喷涂层 (100wt%)	-	80	7	C	4.2 $\times 10^{-6}$
对照例 15	Yb ₂ O ₃ 膏剂涂覆层 (100wt%)	-	35	10	C	4.2 $\times 10^{-6}$
对照例 16	Al ₂ O ₃ 膏剂涂覆层 (100wt%)	-	30	25	C	4.2 $\times 10^{-6}$
实施例 41	Yb ₂ O ₃ 喷涂层 (100wt%)	-	80	7	C	6 $\times 10^{-6}$
对照例 17	Yb ₂ O ₃ 喷涂层 (100wt%)	-	80	7	C	1.5 $\times 10^{-6}$
实施例 42	Y ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃ 喷涂层 (50+50 wt%)	Yb ₂ O ₃ 喷涂 层(100wt%)	100	6	C	6 $\times 10^{-6}$
实施例 43	Y ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃ 喷涂层 (30+70 wt%)	ZrO ₂ 喷涂 层(100wt%)	100	6	C	6 $\times 10^{-6}$
对照例 18	Y ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃ 喷涂层 (50+50 wt%)	-	100	6	C	6 $\times 10^{-6}$
对照例 19	Y ₂ O ₃ 喷涂层 (100 wt%)	W 喷涂层 (100wt%)	100	6	C	6 $\times 10^{-6}$

表 9

	烧结温 度(℃)	第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第10次	热循环测试后的剥落
实施例 40	1450	通过	通过	通过	通过	报废	报废	第 5 次测试中剥离
对照例 15	1450	报废	—	—	—	—	—	第 1 次测试中剥离
对照例 16	1450	报废	—	—	—	—	—	第 1 次测试中剥离
实施例 41	1450	通过	通过	通过	通过	通过	通过	第 7 次测试中剥离
对照例 17	1450	通过	通过	报废	—	—	—	第 3 次测试中剥离
实施例 42	1450	通过	通过	通过	通过	通过	通过	未剥离
实施例 43	1450	通过	通过	通过	通过	通过	通过	未剥离
对照例 18	1450	通过	通过	报废	—	—	—	第 3 次测试中剥离
对照例 19	1450	通过	通过	报废	—	—	—	第 3 次测试中剥离