

發明專利說明書

公告本

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92132450

※申請日期：92 年 11 月 19 日

※IPC 分類：C23C 14/08, 4/10

壹、發明名稱：

(中) 耐熱性被覆構件及其製造方法，以及使用該構件之處理方法
(英)

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 信越化學工業股份有限公司
(英) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.
代表人：(中) 1. 金川千尋
(英) 1. KANAGAWA, CHIHIRO
地 址：(中) 日本國東京都千代田區大手町二丁目六番一號
(英) 6-1, Otemachi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan
國籍：(中英) 日本 JAPAN

參、發明人：(共 3 人)

1. 姓 名：(中) 濱谷典明
(英) HAMAYA, NORIAKI
地 址：(中) 日本國福井縣武生市北府二一一一五 信越化学工業(株)武生
工場内
(英)
2. 姓 名：(中) 紺谷勝
(英) KONYA, MASARU
地 址：(中) 日本國福井縣武生市北府二一一一五 信越化学工業(株)武生
工場内
(英)
3. 姓 名：(中) 山本昇
(英) YAMAMOTO, NOBORU
地 址：(中) 日本國福井縣武生市北府二一一一五 信越化学工業(株)武生
工場内
(英)

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2002/11/20 ; 2002-336769 ☒ 有主張優先權
2. 日本 ; 2002/12/09 ; 2002-356171 ☒ 有主張優先權
3. 日本 ; 2003/03/28 ; 2003-089797 ☒ 有主張優先權

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關，特別是在真空、惰性氣體，或還原性氣體中，對粉末冶金金屬、金屬陶瓷、或陶瓷進行燒結或熱處理之際，所使用的耐熱性被覆構件及其製造方法，以及使用該構件之金屬或陶瓷的處理方法者。

【先前技術】

粉末冶金製品，一般係將在主合金上形成貼合相之粉末混合，經混合物之混練、加壓成型、燒結及後加工製造而得。燒結步驟是在真空氣體中、惰性氣體氛圍中，於 $1000\sim 1600^{\circ}\text{C}$ 之高溫下進行燒結。

一般超硬合金之製造過程，係將碳化鎢與鈷、碳化鈦、碳化鉭等固溶體粉碎、混合後，經乾燥、造粒步驟，製成造粒粉，接著施行加壓成型；其後，經脫臘、預備燒結、燒結、加工等而製得超硬合金製品。

燒結是在超硬合金之液相出現溫度（WC-Co之三元共晶溫度為 1298°C ）以上施行。通常為 $1450\sim 1550^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍。燒結應該注意的是，控制可安定地燒結以製得含有正確之目標碳量的超硬合金之氣體氛圍。

超硬材料在 1500°C 附近之溫度下進行燒結時，負載在碳等托盤上之成型體試料時，會有與托盤反應之問題；因碳滲透於試料，而導致試料強度下降，產生所謂的浸碳現象。為避免如此問題發生，一般採取例如選擇托盤材質、

設置不與托盤表面之成型體試料反應的材料之阻隔層等等方法。例如，在超硬合金材料之燒結時，使用氧化鋯、氧化鋁、氧化釔等之陶瓷粉末等。已往，都在托盤上散佈此等陶瓷粉作為底粉使用，以噴霧法將混合於溶劑之陶瓷粉塗佈在托盤上，塗佈高黏度之漿狀物，或用熱噴射（Thermal spraying）法等，在托盤上黏著細密之陶瓷粉被膜而形成被膜；於托盤表面設置此等氧化物層之所謂阻隔層時，可以防止與試料之反應。

即，一般在粉末冶金、陶瓷等之製造步驟中，例如有燒成或燒結，甚至熱處理之步驟。此情形中，將成為製品之試料設置於托盤上時，因托盤材質與製品反應，而會造成變形、組成變化、混合雜質等現象，而發生無法達到高產率製品之燒成、燒結的情況；為防止托盤與製品反應，一般使用例如氧化鋁、釔等之氧化物粉，或氮化鋁、氮化硼等之氮化物粉作為底粉；將此等氧化物粉、氮化物粉與有機溶液混合調成漿狀，塗佈或噴霧於托盤上，在托盤上形成被膜，以防止與製品之反應；但是，底粉、漿狀塗佈被膜時，製品之四周會黏著底粉，或被膜會由基材剝落，故必須進行一次或數次之相同塗佈操作。

為解決此等問題，有提出以熱噴射法在托盤表面上形成細密之熱噴射被膜的提案（參照特表2000-509102號公報）。

較具體的說，將超硬合金或金屬陶瓷之物體置於石墨托盤上燒結時，一般為使用含有含20重量%以下 ZrO_2 之

Y_2O_3 或相當體積量之其他耐熱氧化物，例如 AlO_3 或此等組合物的具有平均厚度 $10\ \mu\ m$ 以上之被覆層被膜的石墨托盤。

不過，上述之方法雖然能有效的防止托盤材質與製品之反應，但是因熱循環之重覆操作，使熱噴射被膜與托盤基板之界面形成熱劣化，而容易產生被膜剝落的問題；故極期待一種於熱循環之重覆操作下，也不會使基板與氧化物被膜剝落，而且具有耐熱性、耐蝕性、耐久性、非反應性之被膜構件。

但，即使如此所形成之阻隔層，也會與托盤起反應，經一、兩次之燒結後，阻隔層亦發生裂紋、剝落等現象，造成被膜剝落、容易引起碳托盤與試料之反應。又，燒結之際發生被膜剝落時，恐會發生混入微細化之成型體試料的情況，而非得使用新托盤不可。

基於上述之理由，特別是使用燒結用托盤時，極希望尋求一種不會與阻隔層反應，及阻隔層不會與托盤反應，而不會剝落之托盤。於粉末冶金製品燒結時，則希望尋求一種即使重覆使用下，試料也不與阻隔層反應，阻隔層與基板不會產生剝落之高壽命托盤材料。

【發明內容】

〔發明之揭示〕

本發明以提供一種特別是在真空、惰性氣體雰圍，或還原性氣體雰圍下，對粉末冶金金屬、金屬陶瓷，或陶瓷

進行燒結或熱處理之際，具有優良耐熱性、耐蝕性、非反應性之被覆構件及其製造方法，以及使用此被覆構件之熱處理方法為目的。

本發明之工作同仁，為達成上述之目的，經深入探討，持續不斷研究之結果發現，以含有稀土元素之氧化物被覆於選自 Mo、Ta、W、Zr 或碳材質所成之基材而得的耐熱性被覆構件，特別是，在真空、惰性氣體雰囲気，或還原性氣體雰囲気下，對粉末冶金金屬、金屬陶瓷、或陶瓷進行燒結或熱處理之際，能提供優異之耐熱性、耐蝕性、非反應性等。此時，含有稀土元素之氧化物表面層的硬度，在維氏硬度值 50 HV 以上時，能防止氧化物被覆層由基材剝落，此外，於其表面粗糙度以中心線平均粗糙度 Ra 計，在 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下時，在進行陶瓷之燒結或熱處理之際，能防止製品之變形。

又，發現以含有稀土元素之氧化物被覆於基材之線膨脹係數在 4×10^{-6} (1/K) 以上的基材而得之耐熱性被覆構件，特別是，在真空、惰性氣體雰囲気、或還原性氣體雰囲気下，對粉末冶金金屬、金屬陶瓷，或陶瓷進行燒結或熱處理之際，能提供優異之耐熱性、於重覆操作之熱循環下被膜不易剝落之耐久性、與製品之非反應性等效果。

又，以含有鐳 (La) 系元素與 Al、B、Ga 等第 3B 族元素之複合氧化物的下述特定被膜被覆於耐熱性基材上而得之耐熱性被覆構件，特別是在真空、惰性氣體雰囲気，或還原性氣體雰囲気下，對粉末冶金金屬、金屬陶瓷，或陶瓷進

行燒結或熱處理之際，能提供優異之耐熱性，於重覆操作之熱循環下被膜不易剝落之耐久性，與製品之非反應性、防止固化黏合等，因而完成本發明。

因此，本發明提供，

(1) 一種耐熱性被覆構件，係為以含有稀土元素之氧化物被覆於含有選自 Mo、Ta、W、Zr 及碳材質之基材而得的耐熱性被覆構件者；其特徵為，該含有稀土元素之氧化物表面層的硬度，其維氏硬化值在 50 HV 以上者。

(2) 一種耐熱性被覆構件之製造方法，其特徵為，係為以含有稀土元素之氧化物被覆於含有選自 Mo、Ta、W、Zr 及碳材質之基材，接著將表面予以熱處理，該含有稀土元素之氧化物之表面硬度，形成在維氏硬度值 50 HV 以上者。

(3) 一種熱處理方法，其特徵為，將金屬或陶瓷熱處理之際，以在 (1) 記載之耐熱被覆構件上負載上述金屬或陶瓷，進行熱處理。

又，本發明提供下述之耐熱性被覆構件。

(4) 一種耐熱性被覆構件，其特徵為，以含有稀土元素之氧化物被覆於線膨脹係數在 4×10^{-6} (1/K) 以上之基材者。

(5) 如 (4) 記載之耐熱性被覆構件，其中，被覆層中之稀土元素氧化物為 80 重量 % 以上，其他之金屬氧化物為混合，或化合或層合者。

(6) 一種耐熱性被覆構件，其特徵為，僅以稀土元

素氧化物被覆於線膨脹係數在 4×10^{-6} ($1/K$) 以上之基材者。

(7) 如(4)～(6)項中任一項之耐熱性被覆構件，其中稀土元素氧化物之組成，係為以 Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Gd 之一種以上為主成分的稀土元素之氧化物者。

進而，本發明提供下述之耐熱性被覆構件。

(8) 一種耐熱性被覆構件，其特徵為：在金屬、碳，或碳化物、氮化物或氧化物陶瓷基材上，形成鑷系元素之氧化物或 Y、Zr、Al 或 Si 元素之氧化物、此等氧化物之混合物，或此等元素之複合氧化物所成中間被覆層，更於此中間被覆層上形成含有鑷系元素與第 3B 族元素之複合氧化物的被覆層。

(9) 一種耐熱性被覆構件，其特徵為，在金屬、碳，或碳化物、氮化物或氧化物陶瓷基材上，形成鑷系元素之氧化物或 Y、Zr、Al 或 Si 元素之氧化物、此等氧化物之混合物，或此等元素之複合氧化物所成之中間被覆層，更於此中間被覆層上，形成含有 Y 元素，或 Y 元素及鑷系元素與第 3B 族元素之複合氧化物的被覆層。

(10) 一種耐熱性被覆構件，其特徵為，在金屬、碳，或碳化物、氮化物或氧化物陶瓷基材上，形成 Mo、W、Nb、Zr、Ta、Si 或 B 元素之金屬、碳化物或氮化物的中間被覆層，更於此中間被覆層上，形成含有鑷系元素與第 3B 族元素之複合氧化物的被覆層。

(11) 一種耐熱性被覆構件，其特徵為，在金屬、碳，或碳化物、氮化物或氧化物陶瓷基材上，形成 Mo、W、Nb、Zr、Ta、Si 或 B 元素之金屬、碳化物或氮化物的中間被覆層，更於此中間被覆層上，形成含有 Y 元素或 Y 元素及鑼系元素與第 3B 族元素之複合氧化物的被覆層。

(12) 一種耐熱性被覆構件，其特徵為，在金屬、碳，或碳化物、氮化物或氧化物陶瓷基材上，形成含有 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 AlO_3 或鑼系元素氧化物、此等氧化物之混合物、或 Zr、Y、Al 或鑼系元素之複合氧化物，與 Mo、W、Nb、Zr、Ta、Si 或 B 元素之中間被覆層，更於此中間被覆層上，形成含有鑼系元素與第 3B 族元素之複合氧化物的被覆層。

(13) 一種耐熱性被覆構件，其特徵為，在金屬、碳，或碳化物、氮化物或氧化物陶瓷基材上，形成含有 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 AlO_3 或鑼系元素氧化物、此等氧化物之混合物、或 Zr、Y、Al 或鑼系元素之複合氧化物，與 Mo、W、Nb、Zr、Ta、Si 或 B 元素之中間被覆層，更於此中間被覆層上，形成含有 Y 元素或 Y 元素及鑼系元素與第 3B 族元素之複合氧化物的被覆層。

(14) 如 (9)、(11) 或 (13) 記載之耐熱性被覆構件，其中 Y 元素與第 3B 族元素之複合氧化物為，含有 80 重量 % 以下之 Y_2O_3 ，同時有 20 重量 % 以上之 Al_2O_3 者。

(15) 一種耐熱性被覆構件，其特徵為，在金屬、碳、或碳化物、氮化物或氧化物陶瓷基材上，形成鑼系元素

之氧化物或 Y、Zr、Al 或 Si 元素之氧化物、此等氧化物之混合物，或此等元素之複合氧化物所成中間覆層上，更於此中間被覆層之上，形成鑼系元素、Al 元素或 Y 元素之氧化物的被覆層。

(16) 一種耐熱性被覆構件，其特徵為，在金屬、碳、或碳化物、氮化物或氧化物陶瓷基材上，形成 Mo、W、Nb、Zr、Ta、Si 或 B 元素之金屬、碳化物或氮化物的中間被覆層；更於此中間被覆層之上，形成 Al 氧化物或鑼系元素氧化物被覆層。

[用以實施發明之最佳型態]

本發明之第 1 耐熱性被覆構件，因以含有稀土元素之氧化物被覆於選自 Mo、Ta、W、Zr、碳材質的基材上之故，故特別是在真空、惰性化性氣體雰囲気，或還原性氣體雰囲気下，對成為製品之粉末冶金金屬、金屬陶瓷或陶瓷進行燒結或熱處理之際，可依製品、使用溫度、使用氣體之種類、基材材質、被覆氧化物之種類及此等之組合，加以改變作最適合之選擇決定。

此時，本發明之任一種被覆構件均可有效的作為，特別是製造・燒結金屬之熔解坩堝、各種複合氧化物的器具 (jig)；例如鋪墊板、鞘殼、托盤、燒成鉢、金屬模具構件及裝置。

在粉末冶金金屬、金屬陶瓷、陶瓷進行燒結或熱處理中使用的具有耐熱性及耐蝕性構件之基材，第 1 發明係採

用選自 Mo、Ta、W、Zr、碳之材質形成的基材者。

其中，基材中使用碳時，碳基材之密度以在 1.5 g/cm^3 以上為佳，在 1.6 g/cm^3 以上較佳，在 1.7 g/cm^3 以上更為理想；另外，碳之真密度為 2.26 g/cm^3 。基材之密度低於 1.5 g/cm^3 時，由於密度太小而熱衝擊太強，造成氣孔率提高，而容易吸附氣體中之水份・二氧化碳，而在真空下會有釋放吸附之水份・二氧化碳之情形。

特別是，在燒結鈮鋁石榴石（YAG）等透光性陶瓷時，係於 $1500 \sim 1800^\circ\text{C}$ 下於真空、惰性化性氣體雰圍，或弱還原性氣體雰圍下處理。因在如此之高溫下，容易引起基材物質與被覆氧化物之反應，及被覆氧化物與製品的反應，故選擇一種難以同時發生基材物質與被覆氧化物之反應，及被覆氧化物與製品之反應的組合是極為重要的特別是達到 1500°C 以上時，Al 或稀土元素於實施該熱處理時，基材使用碳時，於真空或還原性氣體雰圍下容易成為碳化物等原因，故於此條件下，以使用 Mo、Ta、W 為基材，在被覆氧化物上與稀土元素氧化物組合所得之被覆器具為較佳。

此時，基材以使用線膨脹係數在 4×10^{-6} 以上之基材為佳。本發明之第 2 耐熱性被覆構件，係以含有稀土元素之氧化物層被覆於具有上述線膨脹係數之基材者。

即，此等粉末冶金金屬、金屬陶瓷、陶瓷進行燒結或熱處理所使用之形成具耐熱性、耐蝕性、耐久性之構件的基材，於第 2 發明為使用線膨脹係數在 4×10^{-6} 以上之基

材。較佳為使用線膨脹係數 $4 \times 10^{-6} \sim 50 \times 10^{-6} (1/K)$ 之基材，更佳為 $4 \times 10^{-6} \sim 20 \times 10^{-6} (1/K)$ 之基材；此處，線膨脹係數為一般所熟悉之固體熱膨脹係數，由 $\alpha = (1/L_0) \times (dL/dt)$ 可得，其中， L_0 為 0°C 之長度， L 為 $t^\circ\text{C}$ 之長度；又，本發明之線膨脹係數為 $20 \sim 100^\circ\text{C}$ 下之平均測定值之意。

可有效防止與粉末冶金製品、金屬陶瓷、陶瓷製品反應之保護被膜的含稀土元素之氧化物之 $20 \sim 400^\circ\text{C}$ 下之線膨脹係數，一般為 $4 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-6} (1/K)$ 。此等含稀土元素之氧化物藉由熱噴射法在基板上形成被膜時，基板之線膨脹係數必須在上述含稀土元素之氧化物被膜之線膨脹係數以上或相等為極重要事項；如此於熱循環時不會發生剝落現象。一般而言，使用熱噴射法為具有所謂固定效力者。

藉由選定線膨脹係數高於被膜之基材，可提高固定效力。但是，依粉末冶金製品、金屬陶瓷、陶瓷製品之燒成、燒結溫度、熱處理溫度或氣體雰圍等，尚存在有基材之融點、雰圍氣體耐性等問題，故使用之基材種類會有受到限制之情形。

例如以一般在 $1400 \sim 1600^\circ\text{C}$ 之真空雰圍下作為基材使用之碳為例，因碳基材具有低密度，故輕量且具有高強度、加工性良好等特性，故廣泛的被使用作為為燒成用基材；該碳被作為被覆氧化物之基材使用時，以使用線膨脹係數在 $4 \times 10^{-6} (1/K)$ 以上之基材為佳；線膨脹係數低於 4

$\times 10^{-6}$ (1/K) 時，會降低固定效力，在 1400°C 以上之高溫的熱循環中，容易發生熱噴射膜剝落之現象，故為不佳。

碳基材之線膨脹係數，與碳基材之密度、構成碳基材之原生粒子的粒徑或結晶性具有密切的關係；基材之密度增大時，也會因為構成此基材之原生粒子徑、結晶性的不同，而使線膨脹係數產生變化；因此，僅僅選定高密度之碳基材，而其線膨脹係數低於 4×10^{-6} (1/K) 時將會降低其固定效力，在 1400°C 以上高溫之熱循環中，容易發生熱噴射膜剝落之現象，故為不佳。

又，在燒結鈮鋁石榴石 (YAG) 等透光性陶瓷時，係於 $1500 \sim 1800^{\circ}\text{C}$ ，真空、惰性氣體雰圍、弱還原性氣體雰圍下處理。於此之高溫下，容易引起基材物質與被覆氧化物之反應，及被覆氧化物與製品的反應等原因，故選擇一種不會發生基材物質與被覆氧化物之反應，及被覆氧化物與製品之反應的組合為非常重要者；特別是達到 1500°C 以上，Al、稀土元素之熱處理中，於基材使用碳時，於真空、還原性氣體雰圍下會有容易形成碳化物之情形，故於此條件下，以使用 Mo、Ta、W 為基材，在被覆氧化物上與稀土元素氧化物組合之形成被覆的器具較為理想。

另外，本發明之第 1 及第 2 的基材密度，為 1.5 g/cm^3 以上者，又以 1.7 g/cm^3 以上為佳。

本發明之第 1 及第 2 的被覆構件，為以含有稀土元素之氧化物被覆於上述之基材上者。

此處，本發明所使用之含稀土元素的氧化物，為選自原子序57～71之稀土元素的稀土元素氧化物者。

此時，第1被覆構件為，以至少一種選自上述稀土元素中的Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu之稀土元素的氧化物所被覆者為較佳，以使用Er、Tm、Yb、Lu之氧化物為更佳。

又，第2被覆構件中，使用La～Tb間之輕稀土元素、中稀土元素氧化物為主成份時，因該氧化物在1500℃以下之條件下具有晶體結構之轉移溫度，基於轉移現象而會引起被膜脆化、剝離而污染製品、裝置，且提高與碳之反應性，故於上述稀土元素中，以至少一種選自Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Gd之稀土元素的氧化物所被覆者為較佳，又以使用Er、Tm、Yb、Lu、Gd之氧化物為更佳。

除稀土元素之氧化物以外，亦可混合或化合或層合20重量%以下，較佳為18重量%以下之比率的選自第3A族～第8族之金屬元素的氧化物。更佳為，使用至少一種選自Al、Si、Zr、Fe、Ti、Mn、V及Y之金屬元素的氧化物。

又，被覆氧化物，也可使用僅由稀土元素之氧化物所形成者。

所使用氧化物之粒徑，以含有平均粒徑為10～70 μm 之稀土元素的氧化物粒子為佳；在上述之基材上，於氬氣等惰性氣體雰圍下，以電漿熱噴射或氣體熱噴射製造本發明之被覆構件為佳；另外，因應需求，可以在熱噴射之前

，對基材表面之實施噴砂處理等表面加工。

又，將含有平均粒徑為 $10\sim 70\mu\text{m}$ 之稀土元素的氧化物粒子，以金屬模具成型，製作成型體，經熱處理後，貼合於上述基材上作為被覆構件，以製造本發明之被覆構件。

經被覆之含稀土元素之氧化物的厚度，在熱噴射被膜之情形，較佳為 0.02 mm 以上 0.4 mm 以下，更佳為 0.1 mm 以上 0.2 mm 以下；低於 0.02 mm 時，在重覆使用之情況下，基材有可能與燒結質反應；超過 0.4 mm 時，被覆氧化物膜內由於熱衝擊而會造成氧化物剝離，而會有造成製品污染之疑慮。又，在成型體經熱處理之被覆構件的情況，氧化物層之厚度沒有特別的指定，通常為 $0.3\sim 10\text{ mm}$ ，以 $1\sim 5\text{ mm}$ 為更佳。

特別是在本發明之第1發明中，以將被覆氧化物表面在氧化性氣體雰囲気，或真空、惰性氣體雰囲気中，以 $1200\sim 2000^{\circ}\text{C}$ 之高溫進行熱處理為佳，又以 $1200\sim 2500^{\circ}\text{C}$ 為更佳，例如，具體的說，以氬氣／氬氣電漿焰在熱噴射被膜之融點附近之溫度烘烤，可將被膜表面部份熔融，使表面粗糙度達到 $10\mu\text{m}$ 以下之平滑狀態。

在低於 1200°C 下處理或未經處理時，會產生表面粗糙不平滑等不適當的情況；又，以超過 2500°C 之熱噴射被膜之融點以上的溫度施行熱處理時，會發生被覆氧化物之熔融、蒸發等不適當的情形。

又，在含稀土元素之氧化物被覆層的成型體或熱噴射

被膜上施行熱處理時，可以提高被覆氧化物層之硬度，能防止燒成物之黏連或被膜剝離等。

特別是在本發明之第1被覆構件中，上述含稀土元素之氧化物被覆層之表面硬度的維氏硬度值（HV）必須在50以上，更佳為80以上，最佳為100以上，特佳為150以上。此情況下，維氏硬度值之上限雖然沒有特別的限制，但通常以3000以下為宜，以2500以下為較佳，以2000以下為更佳，以1500以下為最佳。表面硬度過小時，對所負載之被燒成物進行燒結之際，被燒成物與含稀土元素之氧化物被覆層會發生黏連，含稀土元素之氧化物被覆層之表面剝落等不良情況；又，表面硬度過大時，含稀土元素之氧化物被覆層，會產生龜裂現象。

又，表面粗糙度，以中心線平均粗糙度Ra計，在 $20\mu\text{m}$ 以下為佳，特別是在熱噴射之情況下，由製成之燒結物的燒結性之觀點而言，表面粗糙度以 $2\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下較佳，以 $3\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下更為理想；表面粗糙度低於 $2\mu\text{m}$ 時，被覆氧化物層太過平坦，會妨礙被覆氧化物層上的被燒成物之燒結收縮；超過 $20\mu\text{m}$ 時，會有試料容易發生變形之問題。

成型體之熱處因硬度會變得極高，故可以製作與表面粗糙度無關之金屬、陶瓷燒結物。

另外，被覆氧化物層之表面粗糙度（Ra）以達 $2\mu\text{m}$ 以上之方式進行熱噴射，必要時，可以進行研磨等表面加工。

又，本發明之第3耐熱性被覆構件爲，基材以Y元素或鑼系元素與第3B族元素之複合氧化物等特定之被膜被覆而成者。

此情況下，在粉末冶金金屬、金屬陶瓷、陶瓷進行燒結或熱處理中所使用之具有耐熱性、耐蝕性、及耐久性的燒成用構件之基材，於本發明中有Mo、Ta、W、Zr、Ti等之耐熱性金屬、碳，此等之合金，或氧化鋁、模來石等之氧化物系陶瓷、碳化矽、碳化硼等之碳化物系陶瓷、氮化矽等之氮化物系陶瓷等等。

本發明中，爲在此等基材之上形成中間被覆層。此情況下，中間被覆層爲，

(i) 鑼系元素或Y、Zr、Zl或Si元素之氧化物，此等氧化物之混合物，或此等元素之複合氧化物膜；

(ii) Mo、W、Nb、Zr、Ta、Si或B元素之金屬、碳化物或氮化物膜；或

(iii) 含有 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、或鑼系元素氧化物，此等氧化物之混合物，或Zr、Y、Al或鑼系元素之複合氧化物，與Mo、W、Nb、Zr、Ta、Si或B金屬元素之膜等等。

此情況下，在上述(iii)之中間被覆層膜中，上述氧化物類與金屬元素之含有比率，以(氧化物類) / (氧化物類 + 金屬元素) = 30 ~ 70重量% (重量%，以下相同) 爲較佳。

本發明爲，在此中間被覆層之上形成後述之上層被覆

層，並不形成此中間被覆層，而直接在基材上形成上層被覆層，此上層被覆層之上燒結超硬材料時，為在 $1300 \sim 1500^{\circ}\text{C}$ 之溫度，真空、惰性氣體雰囲気或弱還原性氣體雰圍下處理，由於燒結溫度或氣體雰圍等原因，會有基材物質與上層被覆層容易引起反應之情形。特別是基材使用碳時，在 1400°C 以上時容易起反應。與碳反應時，Al氧化物會產生激烈分解蒸發，而從基材剝離。又，一部份之鑷系元素，會有在真空中容易成為碳化物之情形。又，也會有因形成為碳化物而使被覆氧化物容易由從基材剝落之情形。

因此，以阻斷分解蒸發、碳化物之生成為目的，而在碳基材上形成作為中間層之Mo、Ta、W、Si等耐性熱金屬，或不易與碳生成碳化物之Eu、Yb等鑷系元素氧化物，或耐熱性金屬與鑷系元素氧化物、 ZrO_2 或 Al_2O_3 等氧化物之混合層等，而形成作為上述(i)～(iii)之中間被覆層。在此等中間被覆層之上，形成Al與Y之複合氧化物或Al與鑷系元素之複合氧化物的被覆層，或/及鑷系元素氧化物、Al、Zr、Y氧化物之被膜或此等之化合被膜、混合被膜等後述(iv)～(vii)之上層被覆層，其可以防止碳界面之剝離，與超硬製品之固化接著。

特別是，中間層之主成份，於金屬層以W、氧化物層以 Yb_2O_3 或 ZrO_2 為極佳。

又，設置(i)～(iii)之金屬、氧化物、碳化物、氮化物之中間被覆層時，可以提高重覆熱循環時基材與其界面部之密著力；例如，以W、Si之耐熱性金屬用為中間

層時，在 1450°C 以上溫度之熱處理下，耐熱性金屬會與碳基材反應，而碳化物化，使W變成WC化合物。又，Si變成SiC。甚至，Si之情況，在氮氣氣體中處理時，可變成氮化矽。此時因碳基材與耐熱性金屬之界面部份變成碳化物或氮化物，而更佳提升與基材之密著力。

進而，由於設置中間被覆層，故可以抑制在真空中容易與碳反應之 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 等鑷系元素氧化物、 Al_2O_3 等之分解蒸發，或碳化物之生成。

由此種種理由知悉，可以防止與製品之固化接著、上層被覆層之蒸發，與基材之剝離等等；因此，可得到在中間層被膜上，形成氧化物、複合氧化物被膜之形成被膜器具。

此處，形成中間被覆層所用之鑷系元素氧化物，為選自原子序57~71為止之稀土元素的氧化物者；稀土元素之氧化物以外，也可以使用選自第3A族~第8族之金屬的氧化物經混合或化合或層合者。更佳為使用至少一種選自Al、Si、Zr、Fe、Ti、Mn、V、及Y之金屬的氧化物。

進而，本發明中，為在上述中間被覆層上形成上層被覆層。此情況下，上層被覆層為，

(iv) 含有鑷系元素與第3B族元素的複合氧化物之膜

；

(v) 含有Y元素與第3B族元素的複合氧化物之膜；

(vi) 含有Y元素與鑷系元素及第3B族元素的複合氧化物之膜；或

(vii) 鑷系元素、Al元素，或Y元素之氧化物膜等等。

另外，(iv)之膜，可以含有鑷系元素之氧化物及／或第3B族元素之氧化物；(v)之膜，可以含有Y元素之氧化物及／或第3B族元素之氧化物；(vi)之膜，可以含有Y元素之氧化物、鑷系元素之氧化物、第3B族元素之氧化物，或此等之氧化物的混合狀態者。

此處，鑷系元素為，選自原子序57～71止之稀土元素的稀土元素。又，第3B族元素，係指B、Al、Ga、In、Tl元素。經形成此等元素之複合氧化物時可以防止與製品之反應、固化接著。特別是對燒成超硬材料之碳化鎢極為有效，其可以防止與鎢及碳化鎢中所含之鈷的反應或固化接著。因此，可以提供不會因製品固化接著而使被覆層自基材剝落，於熱循環中具強力耐久性之燒成用構件。

第3B族元素中，尤其以Al與Y之複合氧化物為最被期待，此外，以Al元素與鑷系元素中之Sm、Eu、Gd、Dy、Er、Yb、Lu的複合氧化物為特別有效者。

此情況下，在(iv)～(vi)中，Y元素及／或鑷系元素與第3B族元素之比率為，以 $(Y\text{元素及／或鑷系元素}) / (Y\text{元素及／或鑷系元素} + \text{第3B族元素}) = 10 \sim 90$ 重量%為較佳。第3B族元素之量過多時，經熱處理時會降低與基材之密著力，會有容易發生被覆層剝離之情形，第3B族元素之量過少時，容易發生與超硬試料之固化接著。

特別是，Y元素與Al元素之複合氧化物的重量比率為

，以 Y_2O_3 成份在 80 重量 % 以下、 Al_2O_3 成份在 20 重量 % 以上為宜，以 Y_2O_3 成份在 70 重量 % ~ 30 重量 %、 Al_2O_3 成份在 30 重量 % ~ 70 重量 % 為更佳。 Y_2O_3 成份多於 80 重量 % 時，由於 Al_2O_3 成份之減少，容易發生與超硬試料之固化接著。又， Al_2O_3 成份過多時，經熱處理時會降低與基材之密著力而容易於發生剝離。

形成上述中間被覆層、上層被覆層時，以熱噴射法較為較佳，此等被覆層，任何一種都可形成熱噴射膜。此情況下，雖可依常法以眾所周知的方法進行熱噴射，但以形成熱噴射膜之複合氧化物、氧化物、金屬粒子等原料粒子的粒徑，為平均粒徑在 $10 \sim 70 \mu m$ 為佳，以在氬氣、氮氣等惰性氣體下，對上述之基材進行電漿熱噴射或氣體熱噴射，以製造本發明之被覆構件為佳。又，必要時，於熱噴射前，可在基材表面施行噴砂處理等表面加工。甚至，可在設置耐熱金屬、碳化物、氮化物等中間被覆層後，再進行噴砂處理，以於其被膜上形成氧化物、複合氧化物等上層被覆層亦可。另外，以漿狀物塗佈等熱噴射以外之方法，亦可達成同樣的效果。

上述中間被覆層、上層被覆層之合計厚度，以 0.02 mm 以上 0.4 mm 以下為宜。較佳為 0.1 mm 以上 0.2 mm 以下為佳。低於 0.02 mm 時，於重覆使用之時，可能引起基材與燒結物質之反應。超過 0.4 mm 時，於被覆氧化物膜內，經由熱衝擊而會使氧化物剝離，而會有發生製品污染之疑慮。此情況下，中間被覆層之厚度，以上述合計厚度的 1

／2～1／10，尤其為1／3～1／5時，更能有效的發揮其效果而為更佳。

以使用本發明之第1～第3的耐熱性被覆構件之粉末冶金等金屬或陶瓷，可在2000℃以下，更佳為1000～1800℃，進行1～50小時之加熱熱處理或燒結，亦可在真空、惰性氣體雰圍，或還原性氣體雰圍下進行。此情況下，特別是本發明之被覆構件為如上所述般為用於金屬、陶瓷之熱處理（特別是燒成至燒結）者，於該用途時，以將欲進行熱處理之金屬、陶瓷置於本發明之被覆構件，在上述溫度，特別是在第1、第2之被覆構件時，在1800℃以下，更佳為900～1700℃下進行1～50小時之加熱或燒結即可氣體雰圍可為真空或氧氣分壓在0.01 MPa以下之惰性氣體雰圍，或還原性氣體雰圍。

金屬、陶瓷可以使用如Cr合金、Mo合金、碳化鎢、碳化矽、氮化矽、硼化鈦、氧化矽、稀土元素與鋁之複合氧化物、稀土元素與過渡金屬之合金、鈦合金、稀土元素氧化物、稀土元素複合氧化物等等。本發明之器具等構件極適合用於特別是，碳化鎢、稀土元素氧化物、稀土元素與鋁之複合氧化物、稀土元素與過渡金屬之合金的製造。具體的說，本發明之器具等構件，極適合於鈮鋁石榴石（YAG）等透磁性陶瓷、碳化鎢等超硬材料、燒結磁石所用之Sm-Co合金、Nd-Fe-B系合金、Sm-Fe-N系合金之製造、及燒結磁變材料用之Tb-Dy-Fe合金，和燒結蓄冷材料用之Er-Ni合金之製造。

另外，惰性氣體雰圍爲，例如氬氣或氮氣之氣體者。還原性氣體雰圍爲，例如氫氣或使用惰性氣體與碳加熱器之氣體雰圍、惰性氣體及混入數％之氫氣體的氣體雰圍，顯示氧氣分壓在0.01 MPa以下者，經在此等氣體雰圍下加熱或燒結時，即可獲得具有耐蝕性之被覆構件。

本發明之耐熱性被覆構件，因具有優良耐熱性、耐蝕性、非反應性，故適合使用於真空、惰性氣體雰圍或還原性氣體雰圍下之金屬或陶瓷的燒結或熱處理者；另外，由於含稀土元素之氧化物表面層的維氏硬度值在50 HV以上，故能防止含稀土元素之氧化物被覆層的剝落。此外，因表面粗糙度之中心線平均粗糙度Ra在20 μ m以下，故可以防止金屬或陶瓷進行的燒結或熱處理之際的製品變形。

【實施方式】

〔實施例〕

以下，將以實施例及比較例，具體說明本發明。本發明並非限定於下述實施例。

〔實施例、比較例1〕

準備50×50×5 mm形狀之碳基材。實施例1～6爲，在表面進行電漿熱噴射前，以噴砂使基材表面粗糙化，接著將含有如表1所示的組成、平均粒徑之稀土元素之氧化物粒子，在氬氣／氫氣下，以電漿熱噴射於上述基材上，即得被覆構件。隨後，將如表2所示熱噴射後之試料，在真

空中、氬氣雰圍中，或氬氣／氬氣雰圍下，以電漿焰進行烘烤之熱處理。

表 1

	組成 (重量比)	平均粒徑 (μm)	基材材質	基材密度 (g/cm^3)
實施例1~3	Yb_2O_3	40	C	1.7
實施例4~6	Er_2O_3	50	C	1.7
實施例7	Yb_2O_3	40	C	1.7
實施例8	Dy_2O_3	50	C	1.7
實施例9	Sm_2O_3	40	C	1.7
實施例10	Gd_2O_3	40	C	1.7
實施例11	$\text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (50:50)	40	C	1.7
比較例1	Al_2O_3	40	C	1.7
比較例2	Y_2O_3	60	C	1.7

表 2

	被覆層	被覆層 厚度(mm)	熱處理 條件	熱處理前		熱處理前	
				粗糙度 Ra(μm)	硬度 HV	粗糙度 Ra(μm)	硬度 HV
實施例 1	Yb ₂ O ₃ 熱噴射被膜	0.20	無	7	80	7	80
實施例 2	Yb ₂ O ₃ 熱噴射被膜	0.15	1500℃ 真空中			5	100
實施例 3	Yb ₂ O ₃ 熱噴射被膜	0.30	電漿燄 大氣中			2	200
實施例 4	Er ₂ O ₃ 熱噴射被膜	0.15	無	8	65	8	65
實施例 5	Er ₂ O ₃ 熱噴射被膜	0.20	1600℃ 氬氣中			6	85
實施例 6	Er ₂ O ₃ 熱噴射被膜	0.20	電漿焰 氣體中			3	100
實施例 7	Yb ₂ O ₃ 成型體	5	1700℃ 大氣中	3	45	0.5	1015
實施例 8	Dy ₂ O ₃ 成型體	3	1700℃ 大氣中	4	40	0.3	650
實施例 9	Sm ₂ O ₃ 成型體	2	1700℃ 大氣中	6	38	1	205
實施例 10	Gd ₂ O ₃ 成型體	4	1700℃ 大氣中	7	48	1.5	310
實施例 11	Gd ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃ 成型體	5	1700℃ 大氣中	5	35	0.8	2130
比較例 1	Al ₂ O ₃ 糊狀物塗佈	0.2	無	25	30	25	30
比較例 2	Yb ₂ O ₃ 成型體	3	無	5	40	5	40

又，實施例 7～11 為使用表 1 所示之氧化物粉，以模具加壓法製作 $60 \times 60 \times 2 \sim 5$ mm 之成型體，其後，在氧化氣體雰囲気中，進行 1700°C 、2 小時之熱處理，製作稀土元素氧化物之平板。將此平板貼於上述基板，即得稀土元素氧化物被覆構件。隨後依表 1、表 2 所示相同之條件下即得比較例 1 及 2 之被覆構件。

該被覆構件之物性值測定結果，如表 1 所示。組成係以離子色譜法（ICP，精工公司製，SPS-4000）、平均粒徑係以雷射繞射法（日機裝公司製 FRA）測定。又，熱噴射被膜、熱處理燒結體之物性值測定結果，如表 2 所示。熱噴射膜厚係以光學顯微鏡所攝影之剖面照片求得。表面粗糙度（Ra）係以表面粗糙度測定計（小坂研究所製 SE 3500K），依 JIS-B 0601 之標準測定。又，維氏硬度，係將試料鏡面整後，以數位微硬度計（馬滋查瓦公司製，SMT-7 型），依 JIS-R 1601 之標準測定。

其次，在碳化鎢粉中混合重量比為 10 重量 % 之鈷粉，製作成 $10 \times 40 \times 3$ mm 之成型體。將此成型體負載於稀土元素氧化物被覆構件上，於 1400°C 下，進行 2 小時之低真空燒結。燒結條件為，在碳熱爐中以 $300^\circ\text{C} / \text{hr}$ 之升溫速度，加熱至 1400°C 為止，維持一定時間後，以 $400^\circ\text{C} / \text{hr}$ 之速度冷卻，重覆操作兩次後，觀察與稀土元素氧化物被覆構件之基材的剝落情況，與燒結體試料之黏連情況、試料之翹曲等其結果如表 3 所示。

實施例 1～11 之器具，即使在碳熱爐中之熱處理前後

皆未有任何變化，也未出現剝落現象。又，也未發現與試料發生黏連情形，試料也極少變形。另一方面，比較例 1 及 2 之器具，在碳器爐中之熱處理後，表面上出現有裂紋、氧化物剝落，引起侵蝕等。又，比較例 1 中，與試料發生黏連之情況，且試料具有較大之變形。

表 3

	被覆層外觀	試料之黏連	試料之翹曲
實施例 1	無剝落	無	0.2 mm
實施例 2	無剝落	無	0.1 mm
實施例 3	無剝落	無	0.1 mm
實施例 4	無剝落	無	0.3 mm
實施例 5	無剝落	無	0.2 mm
實施例 6	無剝落	無	0.1 mm
實施例 7	無剝落	無	0.1 mm
實施例 8	無剝落	無	0.1 mm
實施例 9	無剝落	無	0.1 mm
實施例 10	無剝落	無	0.1 mm
實施例 11	無剝落	無	0.2 mm
比較例 1	有剝落	有	1 mm
比較例 2	有裂紋	無	0.5 mm

〔實施例、比較例 II〕

準備如表 4 所示之熱膨脹係數不同的碳、鉬金屬、鉬金屬、鎢金屬、鋁金屬、不銹鋼金屬、基底、氧化物陶瓷之燒結氧化鋁、燒結三氧化二釷基底，將各基底加工，製作成 $50 \times 50 \times 5$ mm 形狀的基材，表面以噴砂粗糙化後，將含有稀土元素之氧化物粒子，在氬氣／氬氣下，藉由電漿熱噴射，製得膜厚 $200 \mu\text{m}$ 熱噴射被覆構件。

其中，表 4 所示之基材的熱膨脹係數為，製作成 $3 \times 3 \times 15$ mm 之正方形試料片後，使用熱機械分析裝置 TMA 8310（理學電機公司製），在惰性氣體雰囲気中，以差示膨脹方式測得之值。又，此數值為 $20 \sim 100^\circ\text{C}$ 間之平均線膨脹係數值者。

實施例 18，係以 Yb_2O_3 粉與 Zr_2O_3 粉，依 Yb_2O_3 與 Zr_2O_3 之重量比率 80 重量％：20 重量％混合之粉，作為熱噴射粉。又，實施例 19，係使用 Yb_2O_3 與 Al_2O_3 依 90 重量％：10 重量％化合之熱噴射粉以實施熱噴射。而，實施例 20，係以 Yb_2O_3 粉形成 $100 \mu\text{m}$ 之熱噴射被膜後，在其被膜之上形成 $100 \mu\text{m}$ Yb_2O_3 熱噴射被膜者。

表 4

	熱噴射被膜組成	基板材質	基板密度 (g/cm ³)	基板線膨脹率 (1/K)
實施例12	Er ₂ O ₃	C	1.70	4.2×10 ⁻⁶
實施例13	Er ₂ O ₃	C	1.75	5.2×10 ⁻⁶
實施例14	Er ₂ O ₃	C	1.82	6×10 ⁻⁶
實施例15	Yb ₂ O ₃	C	1.70	4.2×10 ⁻⁶
實施例16	Yb ₂ O ₃	C	1.75	5.2×10 ⁻⁶
實施例17	Yb ₂ O ₃	C	1.82	6×10 ⁻⁶
實施例18	Yb ₂ O ₃ +Zr ₂ O ₃ (80重量%+20重量%)	C	1.82	6×10 ⁻⁶
實施例19	Yb ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃ (90重量%+10重量%)	C	1.70	4.2×10 ⁻⁶
實施例20	Yb ₂ O ₃ 上/Y ₂ O ₃ 下 100 μm下/100 μm上	C	1.75	5.2×10 ⁻⁶
實施例21	Yb ₂ O ₃	Mo	10.2	5.3×10 ⁻⁶
實施例22	Yb ₂ O ₃	Ta	16.6	6.3×10 ⁻⁶
實施例23	Yb ₂ O ₃	W	19.1	4.5×10 ⁻⁶
實施例24	Yb ₂ O ₃	Al	2.7	23.1×10 ⁻⁶
實施例25	Yb ₂ O ₃	不銹鋼	8.2	14.7×10 ⁻⁶
實施例26	Yb ₂ O ₃	燒結Al ₂ O ₃	3.97	8.6×10 ⁻⁶
實施例27	Yb ₂ O ₃	燒結Y ₂ O ₃	4.50	9.3×10 ⁻⁶
比較例3	Er ₂ O ₃	C	1.74	1.5×10 ⁻⁶
比較例4	Yb ₂ O ₃	C	1.74	1.5×10 ⁻⁶
比較例5	Yb ₂ O ₃	C	1.60	2.5×10 ⁻⁶

將基板之熱膨脹係數相異的此等熱噴射被覆構件，固定於碳熱爐內，抽真空後，在氮氣氛圍下以 $400^{\circ}\text{C} / \text{hr}$ 之升溫速度升溫至 800°C 止，其後再抽真空，於 10^{-2}torr 之真空氛圍下，以 $400^{\circ}\text{C} / \text{hr}$ 之升溫速度升溫至所定的溫度為止。維持一定時間後，停止加熱，在 1000°C 下導入氬氣，以 $500^{\circ}\text{C} / \text{hr}$ 之速度冷卻至常溫附近，重復此熱試驗操作 10 次。以 100 倍率之顯微鏡觀察熱噴射被膜自此熱試驗循環的基材剝落之狀態。其結果如表 5 所示。

表 5

	試料溫度 (°C)	保持時間 (hr)	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次熱循環試驗後， 觀察其剝落性之結果
實施例12	1400	4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	無剝落
實施例13	1400	4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	無剝落
實施例14	1400	4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	無剝落
實施例15	1500	4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	無剝落
實施例16	1500	4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	無剝落
實施例17	1500	4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	無剝落
實施例18	1500	4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	無剝落
實施例19	1500	4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	無剝落
實施例20	1500	4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	無剝落
實施例21	1600	4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	無剝落
實施例22	1600	4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	無剝落
實施例23	1600	4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	無剝落
實施例24	500	4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	無剝落
實施例25	900	4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	無剝落
實施例26	1400	4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	無剝落
實施例27	1500	4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	無剝落
比較例3	1400	4	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×	第3次發生剝落
比較例4	1500	4	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	第6次發生剝落
比較例5	1500	4	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	第9次發生剝落

實施例 12～27 之熱噴射被覆構件為，在真空氣體下，經碳熱爐 10 次之熱循環試驗後並未出現剝落情形，其與熱試驗前相同般，外觀上未出現變化。另一方面，比較例 3～5 之被覆構件，在 10 次之熱循環試驗中發生被膜剝落。熱膨脹係數在 4×10^{-6} (1/K) 以上之熱噴射基材，不易出現因熱循環試驗所造成之被膜剝落，推測可提高耐久性。

〔實施例、比較例 III〕

準備如表 6 所示之碳、鉬金屬、氧化鋁陶瓷、模來石陶瓷、碳化矽基底。將各基底加工，製作成 $50 \times 50 \times 5$ mm 之形狀的基材，表面以噴砂粗糙化後，將各含有 Y 元素或鑷系元素與 Al 元素之複合氧化物粒子，在氬氣／氬氣雰圍下，藉由電漿熱噴射製得膜厚 $100 \mu\text{m}$ 之熱噴射被覆構件（比較例 6～10）。

其次，為防止與碳基板之反應及強化密著力，將 W 或 Si 粒子，在氬氣／氬氣下，藉由電漿熱噴射，形成膜厚 $50 \mu\text{m}$ 之金屬被膜，作為中間層。再於此被膜之上，將含有 Yb_2O_3 粒子、 Gd_2O_3 粒子，或 Y 元素，含有 Yb 元素或 Gd 元素與 Al 元素之複合氧化物粒子，在氬氣／氬氣之氣體下，藉由電漿熱噴射製得總膜厚 $100 \mu\text{m}$ 之熱噴射被覆構件（實施例 28～32）。

表 6

	上層被覆層被膜組成	中間被覆層被膜組成	基板材質
實施例28	Yb_2O_3 (100重量%)	W (100重量%)	C
實施例29	Gd_2O_3 (100重量%)	W (100重量%)	C
實施例30	$\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$ (50重量%+50重量%)	W (100重量%)	C
實施例31	$\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$ (70重量%+30重量%)	W (100重量%)	C
實施例32	$\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$ (50重量%+50重量%)	Si (100重量%)	C
實施例33	$\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$ (50重量%+50重量%)	Yb_2O_3 (100重量%)	C
實施例34	Yb_2O_3 (100重量%)	Yb_2O_3 (100重量%)	C
實施例35	$\text{Gdb}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$ (60重量%+40重量%)	Yb_2O_3 (100重量%)	C
實施例36	$\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$ (50重量%+50重量%)	$\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$ (70重量%+30重量%)	C
實施例37	$\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$ (70重量%+30重量%)	$\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{W}$ (40重量%+60重量%)	C
實施例38	$\text{Gdb}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$ (50重量%+50重量%)	$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{W}$ (60重量%+40重量%)	C
實施例39	Gd_2O_3 (100重量%)	Yb_2O_3 (100重量%)	C
比較例6	$\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$ (50重量%+50重量%)	無	C
比較例7	$\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$ (70重量%+30重量%)	無	Mo
比較例8	$\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$ (60重量%+40重量%)	無	氧化鋁
比較例9	$\text{Lu}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$ (60重量%+40重量%)	無	模來石
比較例10	$\text{Er}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$ (40重量%+60重量%)	無	SiC
比較例11	Yb_2O_3 (100重量%)	無	C
比較例12	Al_2O_3 (100重量%)	無	C
比較例13	$\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$ (70重量%+30重量%)	無	C
比較例14	Yb_2O_3 (100重量%)	W (100重量%)	C

將 Y、Yb 或 Zr 氧化物、或 Yb 或 Al 氧化物與 W 金屬之混合粒子，在氬氣／氫氣下，藉由熱噴射，形成膜厚 $50\ \mu\text{m}$ 之被膜。更於此被膜上，將 Yb_2O_3 粒子、 Gd_2O_3 粒子，或 Yb、含有 Gd 或 Y 元素與 Al 元素之複合氧化物粒子，在氬氣／氫氣之氣體下，藉由電漿熱噴射以製得總厚度 $100\ \mu\text{m}$ 之熱噴射被覆構件（實施例 33～39）。

除 Y_2O_3 粒子、 Al_2O_3 粒子、Y + Zr 元素粒子以外，其他都和實施例 28～32 同樣的方法，製得膜厚 $100\ \mu\text{m}$ 之熱噴射被覆構件（比較例 11～13）。

將 W 粒子，在氬氣／氫氣下，藉由電漿熱噴射，形成膜厚 $50\ \mu\text{m}$ 之金屬被膜。更於此被膜上，將 Y_2O_3 粒子，在氬氣／氫氣下，藉由電漿熱噴射以製得總膜厚 $100\ \mu\text{m}$ 之熱噴射被覆構件（比較例 14）。

試料之膜厚，係研磨熱噴射被膜剖面後，以低倍率之電子顯微鏡觀察所測得者。

將實施例 28～39，與比較例 6～14 之試料，在 10^{-2}torr 之真空雰囲気下，以 $400^\circ\text{C}/\text{hr}$ 之升溫速度升溫至 1500°C 為止。維持 2 小時後，停止加熱，在 1000°C 下導入氬氣，以 $500^\circ\text{C}/\text{hr}$ 之速度冷卻至常溫附近。

其次，在碳化鎢粉中，將鈷粉依重量比率 10 重量 % 混合，製作成 $\phi 20 \times 10\ \text{mm}$ 之成型體。將此成型體於 1550°C 下進行熱處理後，負載於熱噴射被覆構件上，固定於碳熱爐內，抽真空後，在氮氣氣體雰圍下以 $400^\circ\text{C}/\text{hr}$ 之速度升溫至 800°C 止，其後再抽真空，在 10^{-2}torr 之真空雰圍

下，以 $400^{\circ}\text{C} / \text{hr}$ 之速度升溫至所定溫度。維持 2 小時後，停止加熱，於 1000°C 下導入氬氣，以 $500^{\circ}\text{C} / \text{hr}$ 之速度冷卻至常溫附近。每次同時負載新成型體，重複同樣之熱試驗 5 次，觀察複合氧化物被覆構件與基材之由於試料黏連而引起之複合氧化物被覆層之剝落。結果如表 7 所示。

表 7

	燒結溫度 (°C)	第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	熱循環試驗後被膜 剝落之觀察結果
實施例28	1,450	○	○	○	○	○	無剝落
實施例29	1,450	○	○	○	○	○	無剝落
實施例30	1,450	○	○	○	○	○	無剝落
實施例31	1,450	○	○	○	○	○	無剝落
實施例32	1,450	○	○	○	○	○	無剝落
實施例33	1,450	○	○	○	○	○	無剝落
實施例34	1,450	○	○	○	○	○	無剝落
實施例35	1,450	○	○	○	○	○	無剝落
實施例36	1,450	○	○	○	○	○	無剝落
實施例37	1,450	○	○	○	○	○	無剝落
實施例38	1,450	○	○	○	○	○	無剝落
實施例39	1,450	○	○	○	○	○	無剝落
比較例6	1,350	○	○	×	×	×	第3次發生剝落
比較例7	1,350	○	○	×	×	×	第3次發生剝落
比較例8	1,350	○	○	×	×	×	第3次發生剝落
比較例9	1,350	○	○	×	×	×	第3次發生剝落
比較例10	1,350	○	○	×	×	×	第3次發生剝落
比較例11	1,350	×	×	×	×	×	第1次發生剝落
比較例12	1,350	×	×	×	×	×	第1次發生剝落
比較例13	1,350	×	×	×	×	×	第1次發生剝落
比較例14	1,450	○	○	×	×	×	第3次發生剝落

實施例 28～39 之熱噴射被覆構件，於真空氣體雰囲気下在碳熱爐中進行 5 次之 WC/Co 超硬試料燒結試驗，並無剝落情形。另一方面，比較例 6～14 之被覆構件，在 5 次之燒結試驗中，由於 WC/Co 試料之固化接著，而產生被膜剝落之情況。含有 Y 元素、鑷系元素與 Al 元素之複合氧化物的被覆熱噴射基材，在 1450℃ 之熱循環試驗中，因與 WC/Co 超硬材料之固化接著，故極不易引起熱噴射被膜之剝落，推測應能提升耐久性。更由於設置有耐熱金屬、鑷系元素氧化物、耐熱金屬與鑷系元素之氧化物的中間層，故能提高耐久性。

〔實施例、比較例 IV〕

其次，為調查基板之熱膨脹率及上層被覆層之硬度、組成，對耐久性的影響。觀察在超硬試料燒結時之熱循環試驗中，被覆層之剝落情形。其試驗內容及結果，說明如下。

如表 8 所示，準備各種熱膨脹率不同之碳基底金屬，加工製作成 50×50×5 mm 之形狀的基材，其表面以噴砂粗糙化後，在氬氣／氫氣下進行電漿熱噴射，接著經熱處理以製得具有膜厚 100 μm 之具有一定硬度、粗糙度的被覆構件（實施例 40～43、比較例 17～19）。另外，比較例 15、16 為將各種粉體以黏著成份及水調成漿狀物，製得漿狀物塗佈於基材表面之具有一定硬度、粗糙度的被覆構件。

表 8

	上層被覆層 (重量比)	中間被覆層 (重量比)	上層被覆 層硬度 (HV)	上層被覆 層粗糙度 Ra(μm)	基板	基板線膨 脹率(1/K)
實施例 40	Yb ₂ O ₃ 熱噴射被膜 (100重量%)	無	80	7	C	4.2×10 ⁻⁶
比較例 15	Yb ₂ O ₃ 糊狀物塗佈 (100重量%)	無	35	10	C	4.2×10 ⁻⁶
比較例 16	Al ₂ O ₃ 糊狀物塗佈 (100重量%)	無	30	25	C	42.×10 ⁻⁶
實施例 41	Yb ₂ O ₃ 熱噴射被膜 (100重量%)	無	80	7	C	6×10 ⁻⁶
比較例 17	Yb ₂ O ₃ 熱噴射被膜 (100重量%)	無	80	7	C	1.5×10 ⁻⁶
實施例 42	Y ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃ 熱噴射被 膜(50重量%+50重量 %)	Yb ₂ O ₃ 熱噴射被 膜(100重量%)	100	6	C	6×10 ⁻⁶
實施例 43	Y ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃ 熱噴射被 膜(30重量%+70重量 %)	Zr ₂ O ₃ 熱噴射被膜 (100重量%)	100	6	C	6×10 ⁻⁶
比較例 18	Y ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃ 熱噴射被 膜(50重量%+50重量 %)	無	100	6	C	6×10 ⁻⁶
比較例 19	Y ₂ O ₃ 熱噴射被膜(100 重量%)	W熱噴射被膜 (100重量%)	100	6	C	6×10 ⁻⁶

實施例 40～43 及比較例 15～18 之試料，為確認水份之去除及被覆層之剝離等目的，使其在 10^{-2} torr 之真空氣體霧圍下，以 $400^{\circ}\text{C} / \text{hr}$ 之速度升溫至 1550°C ，維持 2 小時後，停止加熱，於 1000°C 下導入氬氣，以 $500^{\circ}\text{C} / \text{hr}$ 之速度冷卻至常溫附近。

其次，在碳化鎢粉中，將鈷粉依重量比率 10 重量 % 混合，製作成 $\phi 20 \times 10 \text{ mm}$ 之超硬組成的成型體試料。將此超硬成型體試料於 1550°C 下進行熱處理後，負載於被覆構件上，固定在碳熱爐內，抽真空後，在氮氣霧圍下，以 $400^{\circ}\text{C} / \text{hr}$ 之速度升溫至 800°C ，其後再抽真空，於 10^{-2} 之真空霧圍下，以 $400^{\circ}\text{C} / \text{hr}$ 之速度升溫至超硬試料的燒結溫度 1450°C 為止，維持 2 小時後，停止加熱，於 1000°C 下導入氬氣，以 $500^{\circ}\text{C} / \text{hr}$ 之速度冷卻至常溫附近，每次同時負載新型體，重複進行同樣之燒結試驗 10 次，觀察被覆層之剝落情形。結果如表 9 所示。

此處，所謂被覆層之剝落是指，在 1450°C 之燒結溫度下，由超硬試料的底面滲出之 Co，於冷卻固化時，嵌入與被覆層間之界面，使超硬試料與被覆層固化接著，回復常溫後，取出超硬試料之際發生被覆層剝落，而可見到底部的碳面之意。

表 9

	燒結溫度(°C)	第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第10次	熱循環試驗後被膜剝落之觀察結果
實施例40	1,450	○	○	○	○	×	×	第5次發生剝落
比較例15	1,450	×	—	—	—	—	—	第1次發生剝落
比較例16	1,450	×	—	—	—	—	—	第1次發生剝落
實施例41	1,450	○	○	○	○	○	×	第7次發生剝落
比較例17	1,450	○	○	×	—	—	—	第3次發生剝落
實施例42	1,450	○	○	○	○	○	○	無剝落
實施例43	1,450	○	○	○	○	○	○	無剝落
比較例8	1,450	○	○	×	—	—	—	第3次發生剝落
比較例9	1,450	○	○	×	—	—	—	第3次發生剝落

調查實施例40與比較例15、16中，基於上述被覆層之硬度不同造成之耐久性差異狀態。得知同一材料（ Yb_2O_3 ）時，上層被覆之硬度較高者能提高其耐久性。又，其他材料（ Al_2O_3 ）亦獲得同樣之結果。

其次，調查實施例41與比較例17中，具有同一硬度之上層被覆層的基板之線膨脹係數差對耐久性之差異。得知同一材料（ Yb_2O_3 ）、同一硬度時，基板之線膨脹係數大者，其耐久性越高。

其次，比較實施例42、43與比較例18、19中，有無中間被覆層對耐久性之影響，與被膜組成間之耐久性之影響。得知具有 Yb_2O_3 、 Zr_2O_3 中間被覆層之 $\text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 上層

被覆層的被覆構件，為經10次之熱循環也沒有發現剝落情況之具有優良耐久性之被覆構件。

如上所述，本發明經由選擇上層被覆層具有高硬度，較大基板之線膨脹係數的基材，不易與試料發生固化接著之材料（ $\text{Yb}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 等）下，在必須於 1400°C 以上高溫燒結之超硬製品的燒結用鋪墊板中，可提供具有優異耐久性之碳鋪墊板。

伍、中文發明摘要

發明名稱：耐熱性被覆構件及其製造方法，以及使用
該構件之處理方法

本發明提供一種耐熱性被覆構件，係以含有稀土元素之氧化物被覆於含有選自 Mo、Ta、W、Zr 及碳材質之基材而成的耐熱性被覆構件；其特徵為，該含稀土元素氧化物之表面層的硬度，為在維氏硬度值 50HV 以上者。

陸、英文發明摘要

發明名稱：

拾、申請專利範圍

1. 一種耐熱性被覆構件，係以含有稀土元素之氧化物被覆於含有選自 Mo、Ta、W、Zr 及碳之材質的基材而成之耐熱性被覆構件；其特徵為，該含稀土元素之氧化物表面層的硬度為在維氏硬度值 50 HV 以上，且基板之線膨脹係數為上述含稀土元素之氧化物被膜之線膨脹係數以上或相等者。

2. 如申請專利範圍第 1 項之耐熱性被覆構件，其中表面粗糙度為，以中心線平均粗糙度 Ra 計，為在 $20\ \mu\text{m}$ 以下。

3. 一種耐熱性被覆構件之製造方法，其特徵為以含有稀土元素之氧化物，被覆於含有選自 Mo、Ta、W、Zr 及碳之材質的基材，隨後將表面熱處理，形成表面在維氏硬度值 50 HV 以上，且基板之線膨脹係數為上述含稀土元素之氧化物被膜之線膨脹係數以上或相等者。

4. 如申請專利範圍第 3 項之耐熱性被覆構件的製造方法，其中熱處理係在 $1200\sim 2500^{\circ}\text{C}$ 下進行者。

5. 一種金屬或陶瓷之熱處理方法，其特徵為，對金屬或陶瓷進行熱處理之際，使金屬或陶瓷負載於申請專利範圍第 1 項之耐熱性被覆構件上進行熱處理者。

6. 一種耐熱性被覆構件，其特徵為，以含有稀土元素之氧化物，被覆於線膨脹係數在 $4\times 10^{-6}\ (1/K)$ 以上之基材上，且基板之線膨脹係數為上述含稀土元素之氧化物被膜之線膨脹係數以上或相等者。

7. 如申請專利範圍第6項之耐熱性被覆構件，其中被覆層中之稀土元素氧化物為80重量%以上，其他之金屬氧化物為混合或化合或層合者。

8. 一種耐熱性被覆構件，其特徵為，僅以稀土元素氧化物被覆於線膨脹係數在 4×10^{-6} (1/K)以上之基材上，且基板之線膨脹係數為上述含稀土元素之氧化物被膜之線膨脹係數以上或相等者。

9. 如申請專利範圍第6～8項中任一項之耐熱性被覆構件，其中稀土元素氧化物之組成，係以Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Gd之一種以上為主成份的稀土元素之氧化物者。

10. 如申請專利範圍第6～8項中任一項之耐熱性被覆構件，其中被覆層之厚度為0.02 mm以上、0.4 mm以下者。

11. 如申請專利範圍第6～8項中任一項之耐熱性被覆構件，其中被覆層係使用熱噴射法形成者。

12. 如申請專利範圍第6～8項中任一項之耐熱性被覆構件，其係使用於真空、惰性氣體雰囲気或還原性氣體雰囲気下所進行之粉末冶金金屬、金屬陶瓷或陶瓷之燒結。

13. 一種耐熱性被覆構件，其特徵為，在金屬、碳，或碳化物、氮化物或氧化物陶瓷基材上，形成由鑷系元素之氧化物或Y、Zr、Al或Si元素之氧化物、此等氧化物之混合物，或此等元素之複合氧化物所成中間被覆層；再於此中間被覆層上形成含有鑷系元素與第3B族元素之複合氧

化物的被覆層。

14. 一種耐熱性被覆構件，其特徵為，在金屬、碳，或碳化物、氮化物或氧化物陶瓷基材上，形成由鑷系元素之氧化物或 Y、Zr、Al 或 Si 元素之氧化物、此等氧化物之混合物，或此等元素之複合氧化物所成中間被覆層；再於此中間被覆層上形成含有 Y 元素或 Y 元素及鑷系元素與第 3B 族元素之複合氧化物的被覆層。

15. 一種耐熱性被覆構件，其特徵為，在金屬、碳，或碳化物、氮化物或氧化物陶瓷基材上，形成 Mo、W、Nb、Zr、Ta 或 B 元素之金屬、碳化物或氮化物中間被覆層；再於此中間被覆層之上形成含有鑷系元素與第 3B 族元素之複合氧化物的被覆層。

16. 一種耐熱性被覆構件，其特徵為，在金屬、碳，或碳化物、氮化物或氧化物陶瓷基材上，形成 Mo、W、Nb、Zr、Ta 或 B 元素之金屬、碳化物或氮化物中間被覆層；再於此中間被覆層之上形成含有 Y 元素或 Y 元素及鑷系元素與第 3B 族元素之複合氧化物的被覆層。

17. 一種耐熱性被覆構件，其特徵為，在金屬、碳，或碳化物、氮化物或氧化物陶瓷基材上，形成含有 Zr、O₂、Y₂O₃、Al₂O₃、或鑷系元素氧化物、此等氧化物之混合物，或 Zr、Y、Al 或鑷系元素之複合氧化物，與 Mo、W、Nb、Zr、Ta、Si 或 B 金屬元素之中間被覆層；再於此中間被覆層之上形成含有鑷系元素與第 3B 族元素之複合氧化物的被覆層。

18. 一種耐熱性被覆構件，其特徵為，在金屬、碳，或碳化物、氮化物或氧化物陶瓷基材上，形成含有 Zr、O₂、Y₂O₃、Al₂O₃ 或鑷系元素氧化物、此等氧化物之混合物，或 Zr、Y、Al 或鑷系元素之複合氧化物，與 Mo、W、Nb、Zr、Ta、Si 或 B 金屬元素之中間被覆層；再於此中間被覆層之上形成含有 Y 元素或 Y 元素及鑷系元與第 3B 族元素之複合氧化物的被覆層。

19. 如申請專利範圍第 14、16 或 18 項之耐熱性被覆構件，其中 Y 元素與第 3B 族元素之複合氧化物為含有 80 重量 % 以下之 Y₂O₃，同時含有 20 重量 % 以上之 Al₂O₃ 者。

20. 一種耐熱性被覆構件，其特徵為，在金屬、碳、或碳化物、氮化物或氧化物陶瓷基材上，形成鑷系元素之氧化物或 Y、Zr、Al 或 Si 元素之氧化物、此等氧化物之混合物，或此等元素之複合氧化物所成中間被覆層；再於此中間被覆層之上形成含有鑷系元素、Al 元素或 Y 元素之氧化物的被覆層。

21. 一種耐熱性被覆構件，其特徵為，在金屬、碳，或碳化物、氮化物或氧化物陶瓷基材上，形成 Mo、W、Nb、Zr、Ta 或 B 元素之金屬、碳化物或氮化物中間被覆層；再於此中間被覆層之上，形成 Al 氧化物或鑷系元素氧化物被覆層。

22. 如申請專利範圍第 13~18、20、21 項中任一項之耐熱性被覆構件，其中被覆層之總厚度為 0.02~0.4 mm。

23. 如申請專利範圍第 13~18、20、21 項中任一項之

耐熱性被覆構件，其中被覆層為熱噴射被膜。

24. 如申請專利範圍第13~18、20、21項中任一項之耐熱性被覆構件，其為使用於真空、惰性氣體雰圍或還原性氣體雰圍下所進行之粉末冶金、金屬陶瓷、或陶瓷之燒結。

25. 如申請專利範圍第13~18、20、21項中任一項之耐熱性被覆構件，其中基材為碳。

26. 一種耐熱性被覆構件，其特徵為，在碳基材上形成由 Yb_2O_3 氧化物所成中間層；再於此中間被覆層上，形成含有80重量%以下之 Y_2O_3 成份，與20重量%以上之 Al_2O_3 成份的複合氧化物之被覆層。

27. 一種耐熱性被覆構件，其特徵為，在碳基材上形成由 Zr_2O_3 氧化物所成中間層；再於此中間被覆層上，形成含有80重量%以下之 Y_2O_3 成份，與20重量%以上之 Al_2O_3 成份的複合氧化物之被覆層。

28. 一種耐熱性被覆構件，其特徵為，在碳基材上形成由 Zr_2O_3 氧化物與 Y_2O_3 氧化物所成中間層；再於此中間被覆層上，形成含有80重量%以下之 Y_2O_3 成份，與20重量%以上之 Al_2O_3 成份的複合氧化物之被覆層。

29. 一種耐熱性被覆構件，其特徵為，在碳基材上形成由W元素所成中間層；再於此中間被覆層上，形成含有80重量%以下之 Y_2O_3 成份，與20重量%以上之 Al_2O_3 成份的複合氧化物之被覆層。

柒、（一）、本案指定代表圖為：無

（二）、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無