

CAVELIER

ABOGADOS

www.cavelier.com
cavelier@cavelier.com

EDIFICIO
CARRERA
BOGOTÁ 8

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 05011643-00008-0000

Fecha: 2009-09-10 16:12:49 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTE/II Eve: 379 FASENACIONALI
Act 444 RESPUESTAREQUE Folios: 28

113
112
173611
18650
04814
19660

Señora Jefe de la
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
Superintendencia de Industria y
E. S. D.

Trámite : 011 Evento : 379 Actuación : 444

Referencia : Expediente No. 05011645
Asunto : Solicitud de patente para **POLVO CERÁMICO
GLOBULIZADO POR PLASMA**
Solicitante : SAINT-GOBAIN CERAMICS & PLASTICS, INC.
Clase : C23C 004/010
Fecha solicitud : Febrero 9 de 2005

1. Yo, Emilio FERRERO, obrando como apoderado del solicitante en el asunto antes identificado, me refiero al Oficio No. **6825** notificado por fijación en lista del 12 de junio de 2009, y atentamente presento junto con este escrito los siguientes artículos:

D1: DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US ; YANO, TOYOHICO ET AL : "Effects of spray pyrolysis conditions on the character of yttria-partially stabilized zirconia powders" XP002265437 retrieved from STN Database accession on no. 106.98058 CA

D2 : DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US ; KATO, AKIO ET AL: "Sinterability of calcia-stabilized zirconia powders prepared by spray-pyrolysis technique" XP002265438 retrieved from STN Databases accession no. 99:199472 CA.

D3 : K.A. KHOR : "Rapidly solidified neodymia-stabilized zirconia coatings prepared by dc plasma spraying" ELSEVIER, vol 96, 1997 pages 313-322, XP002265436

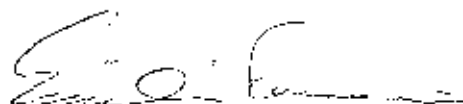
CAVELIER
ABOGADOS

113
#2

D7 : PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 03, 30 March 2000 (2000-03-30) & JP 11 335804 (MITSUBISHI HEAVY IND LTD), 7 December 1999 (1999-12-07).

2. Puesto que se han atendido a cabalidad las peticiones hechas por su Despacho sobre la presente solicitud de patente, atentamente solicito que se continúe su tramitación.

Señora Jefe,



EMILIO FERRERO
T.P.A. No. 31.929

COLO-14496-841-003-1
AMG\AMG\ID-157785\WPC14496
No. M-2009-157785\AMG

) FILE CA

STN CA Caesar accession number : 1298

XP-002265437

AN - 106:89058 CA

TI - Effects of spray pyrolysis conditions on the character of yttria-partially stabilized zirconia powders

DT - Journal

IN - Yano, Toyohiko; Nonaka, Kazuhiro; Saito, Katsuichi; Otsuka, Nozomu

CS - Res. Lab. Nucl. React., Tokyo Inst. Technol., Tokyo, 152, Japan

SO - Yogyo Kyokaishi (1987), 95(1), 111-16

CODEN: YGKSA4; ISSN: 0372-7718

PY - 1987

AB - Fine Y2O3-partially stabilized ZrO2 powders were prepd. by the spray-pyrolysis method from a water:alc. soln. of ZrO(NO3)2.2H2O and YCl2.6H2O corresponding to 2 mol% Y2O3. The effects of atomizing air soln. flow rates, soln. concn. and reaction furnace temp. on powder properties such as particle size, sp. surface area, crystallite size, cryst. phase of as-synthesized powders were examd. The powder crystal phase was tetragonal contg. 2 +/- 0.3 mol% Y2O3. The particle size was 0.2-5 μm and the particles were agglomerates of fine crystallites, 165-210 $\text{\AA}$ in size. The powder consisted of hollow spherical or lathlike particles with a sp. surface area of 3-11 m^2/g . The agglomerate size decreased with increasing atomizing air-flow rate, but the pyrolysis was independent of the rate. With increasing soln. rate, the agglomerate size increased, but this size was not sensitive to increasing soln. rate. In both cases, the pyrolysis of the salts was incomplete. A similar phenomenon was obsd. in low-temp. powder prepn.

DO et al. 120

(注) 矢野豊彦ほか

炭素冶金 55 [4] 2007 122

極めて純度が高
いCが生成した。
の結晶子からな
1 nmから3 nm

5-200 nm であ
中のTMDS濃
また結晶の微小
と変化した。
の生成温度、
速であり、その

ラジカル分解、
の過程を経て

太. *Keram. Ges.*

, 188-193 (1989),
as *Common Mat.*

成実. 日化. 8,

ウ材料第124巻

日本物理学会予

53, 70-73 (1984),
d. M. Shirahata,
p. 428-429.

支部研究発表会

I, 53, 70 (1984).

J, 9851.

〔臨. 講座説明,
12分冊 (1986)

イットリア部分安定化ジルコニアの粉末性状に及ぼす 噴霧熱分解条件の影響

矢野 豊彦・野中 一博*・斎藤 勝一**・大津 智 留***

東京工業大学 原子核工学研究所
*佐賀県産業試験所
**長岡技術科学大学 化学系
***東京工業大学 工学部 無機材料工学科

Effects of Spray Pyrolysis Conditions on Character of Yttria Partially Stabilized Zirconia Powders

Toyohiko YANO, Kazuhiro NONAKA*, Kazuichi SAITO** and Nozomu OTSUKA***

Research Laboratory for Nuclear Reactors, Tokyo Institute of Technology
12-1, Ookayama 2-chome, Meguro-ku, Tokyo 152
*Saga Prefecture Ceramic Research Institute
**Department of Materials Science, Technological University of Nagasaki
***Department of Inorganic Materials, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology

Yttria-partially-stabilized zirconia powders were prepared by the spray pyrolysis method from a water : alcohol solution of $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ and $YCl_3 \cdot 6H_2O$ corresponding to 2 mol% Y_2O_3 . Effects of flow rates of atomizing air and solution, concentration of solution and reaction furnace temperature on the powder properties such as particle size, specific surface area, crystallite size and crystalline phase of as-synthesized powders were examined. It was observed that the as-synthesized powders are tetragonal phase containing 2 ± 0.3 mol% Y_2O_3 . The particle size was 0.2-5 μm and a particle was agglomerates of fine crystallite of 165-210 Å in size. The powder consisted of hollow spherical or lath like particles and the specific surface area was 3-11 m^2/g . The size of agglomerates decreased with increasing atomizing air flow rate, of which the pyrolysis was independent. With increasing rate of solution, the size of agglomerates increased, but this size was not sensitive to the increase in the concentration of solution. In both cases, the pyrolysis of the salts was incomplete. A similar phenomenon was observed in the powder preparation at low temperatures.

[Received July 15, 1996]

Keywords: Spray pyrolysis, Partially stabilized zirconia, Particle size, Specific surface area, Yttria, Atomizing air, Crystallite size

1. 緒 言

噴霧熱分解法は、比較的簡単な装置を用いることにより、成分粒子を含む溶液の微細液滴を高速度空気中へ噴霧し、極めて短時間に溶媒の蒸発、熱分解を経て化合物粉末を合成する方法である。同法は、用いる装置が比較的簡単であり、また、溶液組成が、物理的に分離された粒子内にそのまま保たれ、従って得られる粒子の組成均一性が高く、さらに、粒子が微細であるため、反応性の向上が期待されることから、近年、各種ファインセラミックス原料粉末の作製方法の一つとして注目されている¹⁻¹¹⁾。しかしながら、合成装置は各研究者により異なり、種々の噴霧熱分解条件が合成粉末の性状に与える影響を系統的に検討した報告は極めて少ない¹¹⁻¹³⁾。そこで本報では、高強度、高靱性セラミックスとして、特に組成均一性の高い、易焼結性の原料が求められているイットリア部分安定化ジルコニアの粉末を同法により合成し、種々の噴霧熱分解条件が、合成粉末の性状に及ぼす影響を明

らかにすることを目的とした。なお、同法により合成した粉末を用いて焼結体を作製したところ、1400°Cの常圧焼結で相対密度が99%以上の高密度焼結体が得られたが¹⁴⁾、焼結性等については別報で述べる予定である。

2. 実験方法

図1に、噴霧熱分解に用いた装置の模式図を示す。本装置は、原料溶液を高速度空気とともに噴霧する二流体ノズル、電気炉により保温された反応管（内径95 mm、長さ1000 mm）、円筒状（東洋濾紙、No.86 R、75 ϕ × 250 mm）を用いた粉末回収部よりなる。回収部はアスピレーターで吸引した。ノズルの形状は噴霧液滴の形成に大きな影響を及ぼすと考えられるが、耐熱性、耐薬品性を考慮し図1(B)に示した形状と材質の内部混合型二流体ノズルとした。オリフィス径は0.5 mmである。種々の噴霧熱分解条件の中から、噴霧空気流量、溶液流量、溶液濃度及び反応管温度の合成粉末性状に及ぼす影

112 Yogyo Kyokai Shi 96 [1] 1987

T. YANO et al. 129

123 矢野龍彦ほか

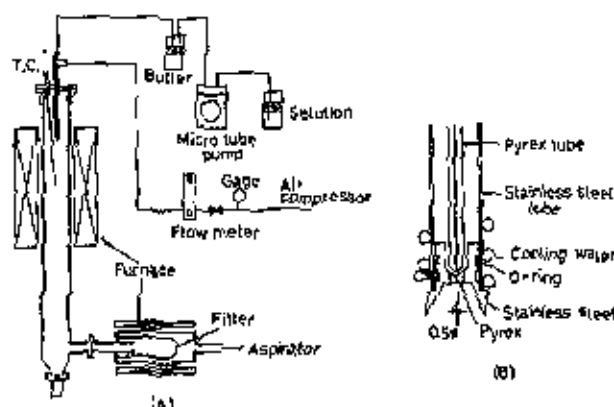


Fig. 1. Illustration of (A) spray pyrolysis apparatus and (B) spray nozzle.

器を検討した。噴霧空気流量は、噴霧空気圧によって定まる上限値とした。噴霧空気圧はコンプレッサーから供給される空気を減圧弁により調整した。溶液流量はマイクロチューブポンプにより調整した。反応管温度は、噴霧状態で反応管中央に設置した熱電対により検出し、温

度コントローラーにより保持した。

原料溶液は、塩素酸ジルコニル $ZrO_2 \cdot 2H_2O$ 及び塩化イットリウム $YCl_3 \cdot 6H_2O$ (いずれも三洋化学製) を ZrO_2 に対し Y_2O_3 が 2 mol% となるように体積比で 1:1 の水:アルコール (変成アルコール、26 vol% エタノール) に溶解した。溶液濃度は $(ZrO_2 + Y_2O_3)$ で $0.25 \sim 0.8 \text{ mol/l}$ とした。溶解後、微量の不溶解成分を除くためろ過し、噴霧溶液とした。

合成粉末の熱重量分析は、示差熱天秤 (真空型 TGA-3000 型) を用い、真空中、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で測定した。生成物の同定は粉末 X 線回折計 (理学電機製 ガイガーフレックス) で、また、比表面積の測定は BET 一点法で行った。粒子形態の観察及び組成の分析は波長分散型 X 線分析装置を備えた走査型電子顕微鏡 (SEM, 日本電子製 JMX-733 型) を用いて行った。結晶子径は、X 線回折線のブロードニングから求めた。測定は、正方晶 ZrO_2 の $\{111\}$ 回折線を $\text{Cu K}\alpha$ 線で行った。Scherrer の式¹⁴⁾により結晶子径を算出した。装置定数の補正は、金属シリコンの $\{111\}$, $\{220\}$, $\{311\}$ 回折線を用いて行った。

3. 結果及び考察

3.1 噴霧空気流量、溶液流量の影響

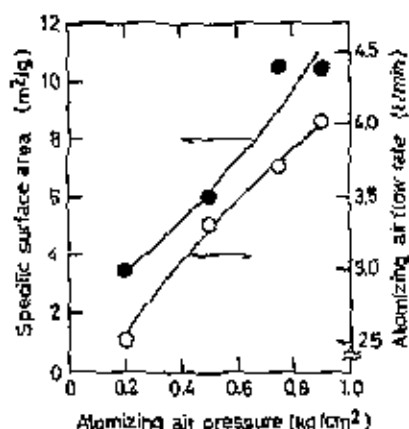


Fig. 2. Effect of atomizing air pressure on atomizing air flow rate and the specific surface area of as-synthesized powders (Synthesized at 1000°C , concentration of solution: 0.5 mol/l , solution flow rate: $1.5 \sim 2.5 \text{ ml/min}$).



Fig. 3. SEM photographs of as-synthesized powders prepared by the same conditions shown in Fig. 2.

反応管温度を 1000°C 、溶液流量を $1.5 \sim 2.5 \text{ ml/min}$ とし、 kg/cm^2 の間で変化させた場合は比表面積の関係を図 2 に示す。噴霧が増加し、それに伴い、図 3 に、合成粉末の SEM 観察が多い場合には、 $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$ 程度の片状粒子が観察されない場合には $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 程度であった。

反応管温度を 1000°C 、溶液流量を 3.3 l/min (噴霧空気溶液流量を $2.3 \sim 2.8 \text{ ml/min}$ 末の比表面積を図 4 に示す。) 表面積が減少した。

図 2 及び図 4 に示した各試料の回折によるいずれも正方晶重量分析では、反応管の温度が認められず、熱分解が完了。噴霧分解法では、原料溶液分散され、生成した微細な粒子の短い時間に、溶液の酸化、および化合物の生成が進む。その後の反応、ひいては合成大さいと予想される。

二流体ノズルから高速で噴霧形成する液滴の平均粒径を示している¹⁵⁾。

$$D_p = \frac{585 \sqrt{\sigma}}{v \sqrt{\rho}} + 597 \left(\frac{\mu}{\sqrt{\rho}} \right)$$

ここで、 D_p : 平均粒径 (μm)、 ρ : 液密度 (g/cm^3)、 v : 液速度 (m/s)、 σ : 表面張力 (N/m)、 μ : 粘度 ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)、 Q : 流量 (m^3/s)、 Q 本装置のノズル径は、 0.5 mm 過する噴出速度 (v) を求めるで 255 m/s となる。溶液を水物とした時の諸係数を代入し、溶液流量に相当する D_p の値より、粒径の大きさは、噴霧量に大きく影響を受け、前者が多く後者が多くなると、それは大粒径は、SEM 観察及び比表面積 3 に示したように、空気流量また、図 2 の比表面積は 2.5 約 2.5 倍の増加を示した。粒比表面積は平均粒径と $1:1$ 示した傾向と良く一致すること溶液流量の影響も図 5 の傾向と

反応管温度を1000°C、溶液濃度を0.5 mol/l、溶液流量を1.9~2.5 ml/minとし、噴霧空気圧を0.2~0.9 kg/cm²の間で変化させた場合の溶液流量と合成粉末の比表面積の関係を図2に示す。空気圧が高いほど、空気流量が増加し、それに伴い、合成粉末の比表面積が増加した。図3に、合成粉末のSEM写真を示す。噴霧空気流量が多い場合には、0.2~2 μmの中空球状粒子と、2 μm程度の片状粒子が観察された。一方、空気流量が少ない場合には3~5 μm程度の片状粒子が多く観察された。

反応管温度を1000°C、溶液濃度を0.5 mol/l、噴霧空気流量を3.3 l/min (噴霧空気圧0.9 kg/cm²) に保持し、溶液流量を2.1~2.8 ml/minと変化させて合成した粉末の比表面積を図4に示す。溶液流量が増加すると、比表面積が減少した。

図2及び図4に示した各条件で合成した粉末は、X線回折によるといずれも正方晶ZrO₂であった。また、熱重量分析では、反応管の温度である1000°Cまでは減量が認められず、熱分解が完了していると考えられる。

噴霧熱分解法では、原料溶液がノズルより急速に噴霧分散され、生成した微細な液滴が高温の反応管中を通過する短い時間に、溶媒の気化、金属塩の析出、熱分解、および化合物の生成が進む。従って、噴霧液滴の形状がその後の反応、ひいては合成粉末の性状に及ぼす影響が大きいと予想される。

二流体ノズルから高速で放出された液体が、分散して形成する液滴の平均粒径を次の実験式が報告されている⁴⁾。

$$D_p = \frac{585 \sqrt{\sigma}}{v \sqrt{A}} + 507 \left(\frac{\mu}{\sqrt{A}} \right)^{1/2} \left(\frac{1000 Q_a}{Q_s} \right)^{1/4} \quad (1)$$

ここで、 D_p : 平均粒径 (μm)、 σ : 表面張力 (dyne/cm)、 A : 液密度 (g/cm³)、 v : 液の噴出速度 (m/s)、 μ : 粘度 (P)、 Q_s : 液量 (ml/s)、 Q_a : 空気量 (m³/s) である。本装置のノズル径は、0.5 mmであるので、ノズルを通過する噴出速度 (v) を求めると、空気流量が3.0 l/minで255 m/sとなる。溶液を水とエタノールの等容積混合物とした時の諸係数を代入し、表紙に用いた空気流量、溶液流量に相当する D_p の値を求めて図5に示す。これより、液滴の大きさは、噴霧空気量及び溶液流量により大きく影響を受け、前者が多くなると平均粒径は小さく、後者が多くなると、それは大きくなる。合成粉末の平均粒径は、SEM観察及び比表面積の値から推定できる。図3に示したように、空気流量が多いほど粒径は小さく、また、図2の比表面積は2.5~4.0 l/minの空気流量で約2.5倍の変化を示した。粒子は中空球状であるため、比表面積は平均粒径と1:1には対応しないが、図5に示した傾向と良く一致することが明らかである。また溶液流量の影響も図5の傾向と一致する。すなわち、(1)

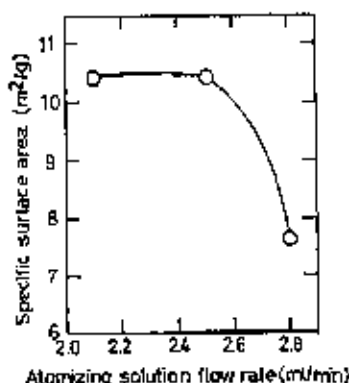


Fig. 4. Effect of solution flow rate on the specific surface area of as-synthesized powders (Synthesized at 1000°C, concentration of solution: 0.5 mol/l, atomizing air flow rate: 3.3 l/min).

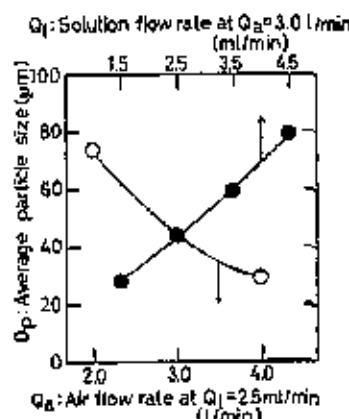


Fig. 5. Calculated average particle size of drops as functions of atomizing air flow rate and solution flow rate.

式によって示される噴霧液滴径の傾向は、噴霧条件を反映し、本実験の結果を比較的良好に説明すると思われる。

合成粉末は、多くの場合、中空球状であることから、多孔質であり、一次粒子はさらに小さいことが予想された。図2及び図4に示した、1000°Cで合成した粉末の結晶子径は、いずれも195~210 Åであり、空気流量や溶液流量の影響は認められなかった。このことより、SEMで観察される一次粒子は、これらの微細な一次粒子が集合して形成されていると考えられる。

3.2 溶液濃度及び反応管温度の影響

反応管温度を1000°C、噴霧空気流量を約3.5 l/min、溶液流量を2.5 ml/minとし、溶液濃度を0.25、0.5、0.9 mol/lと変化させて粉末を合成した。各合成粉末の比表面積を図6に、SEM写真を図7に示す。これらから、濃度が低い場合には、0.5~3 μmの中空球状粒子の他、比較的大きい片状粒子が観察された。一方濃度が高

of (A) spray
and (B) spray

ZrO(NO₃)₂

(いずれも35
ol%となるよ

アルコール、
濃度は(ZrO₂
後、濃量の不
た。

(真空型工製
10°C/minで

(理化学機製
目録の測定は

組成の分析
型電子顕微鏡

いて行った。

から求めた。
Cu Kα線を用

出した。装置
(220)、(311)

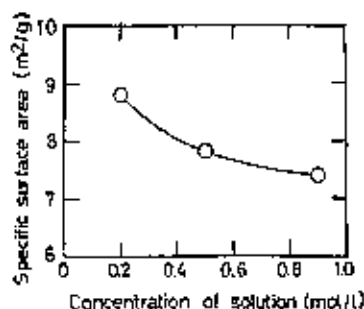


Fig. 6. Effect of concentration of solution on the specific surface area of as-synthesized powders (Synthesized at 1000°C, atomizing air flow rate: 3.5 l/min, solution flow rate: 2.5 ml/min).



Fig. 7. SEM photographs of as-synthesized powders prepared by the same conditions shown in Fig. 6.

い条件では、粒径は同程度であるが片状粒子は少なく、比表面積もやや小さかった。

合成粉末の生成相は、いずれの条件においても正方晶であり、その結晶子径は200 Å前後であったが、0.9 mol/lの場合には、 $2\theta(\text{Cu K}\alpha)=32.6^\circ$ に ZrO_2 には属さない微細な回折線が観察された。図8に、合成粉末の熱重量曲線を示す。いずれも、反応管温度以上の1000°C~1200°Cで0.4~0.7 wt%のわずかな減量が認められた他に、濃度が0.9 mol/lでは、180°C~320°Cに数段に分かれる約1 wt%の減量が観察された。

反応管温度を800°Cとし、噴霧空気流量を4.2 l/min、溶液流量を2.5 ml/min、溶液濃度を0.25 mol/lとして粉末を合成した。SEM観察によると、合成粉末は粒径0.5~2 μmの形の整った中空球状粒子が多かった。結晶

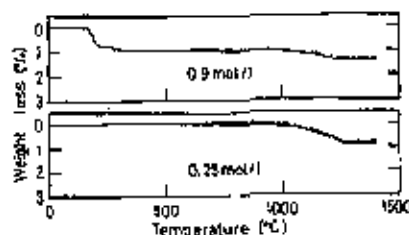


Fig. 8. T.G. curves of as-synthesized powders prepared by the same condition shown in Fig. 6.

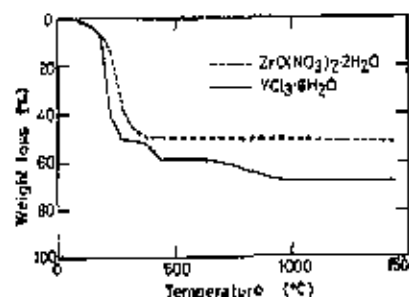


Fig. 9. T.G. curves of $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

子径は、1000°Cの段階に比べやや小さく、165 Åであった。X線回折及び熱重量曲線は、反応管温度が1000°Cで溶液濃度が0.9 mol/lの合成粉末と同様であった。

同様な合成粉末が、反応管温度1000°C、溶液濃度0.5 mol/l、噴霧空気流量2.5 l/minの条件で溶液流量を4.5 ml/minに増加させた場合にも得られた。

これには、未分解塩が存在すると考えられ、その同定を試みた。図9に、溶液調整に用いた原料塩の熱重量曲線を示す。測定後の試料は、X線回折によれば、 ZrO_2 及び $\text{YO}_{1.75}(\text{Y}_2\text{O}_3)$ であり、熱重量曲線の減量値は分子式から求めた値に一致した。これより、合成粉末の組成部における減量は、 $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の減量曲線に類似していることが明らかである。さらに、 $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ が完全に熱分解を終了するには、昇温速度10°C/minの条件で800°C以上の加熱が必要であることがわかる。また、原料として用いた $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を500°Cで15分間加熱したところ、X線回折により YOCl の生成が認められ、その(110)回折線が $2\theta(\text{Cu K}\alpha)=32.6^\circ$ に現れた。これは前述の不明な回折線と一致した。以上のことから、これらの合成粉末に $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の熱分解中間生成物が残存することがわかる。

しかしながら、高溶液濃度(0.9 mol/l)、高溶液流量(3.8 ml/min)で、1000°Cにおいて合成した、イットリウムを含まない粉末は、正方晶相だけでなく、前述のようなX線回折線や、重量減少は示さなかった。

大きな液滴、すなわち、図5から、空気流量が少ない場合、または、溶液流量が多い場合には、熱分解が遅

ると予想される。しかしながら、液滴噴出速度を変化させそれに伴い液滴が反応管に入る、すなわち、空気流量となるが、滞留時間が短くなると最終的な熱分解の進行に与えられる。このことは、した粉末が、その比表面積でも熱分解が完全であって、液流量が増加すると、(1)この時、空気流量が変化し熱分解が不完全になるのは説明する。溶液濃度が高いと回折の数は大きくなる。図7によれば、平均とから、殻の厚さが増加し、薄い場合に比べ、熱分解管温度の熱分解に与える

溶液流量が多く、しかもトリウムを含まない粉末は、イットリウム塩が密度が全体に低下している。この $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の熱分解過程することに関係していると表面からの微細な蒸気が形成され、この時、微細からの蒸気が抑制され、結晶化される。それにもか、ける条件では、粒子内部が破裂し、片状粒子を形成する。

3.3 合成粉末の生成相

合成粉末の結晶相は、米で、いずれも正方晶相であった。安定化剤を含まなくても得られており¹⁰⁻¹²⁾、本実験でも、晶相が得られた。そこで、最初に、反応管温度1000°C、空気流量3.5 l/min、溶液粉末の元素分析を行った。2 mol% Y_2O_3 に対し、15%以内にあり、分析結果が分散していると思われる。

さらにこれを確かめるためトリウムを含まない粉末、から合成し、合成状態で正方晶相状態で正方晶相の他に未れぞれ1000°Cで1時間加熱により測定した。その結果

YANO et al. 124

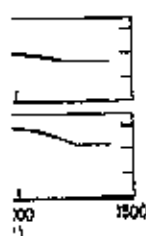


Fig. 6. DSC thermograms of synthesized powders prepared in Fig. 6.

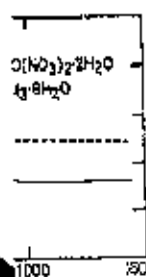


Fig. 7. DSC thermograms of synthesized powders prepared in Fig. 7.

小さく、165 Åであった。反応管温度が1000°Cと同等であった。

度1000°C、溶液濃度の条件で溶液流量を下げた。

と考えられ、その同定した原料塩の熱重曲線と図7によれば、 ZrO_2 熱重曲線の減量値は分子より、合成粉末の減量の減量値に類似して、 $YCl_3 \cdot 6H_2O$ が完全に10°C/minの条件でとがわかる。また、原100°Cで15分間加熱し、 Y_2O_3 の生成が認められ、 Y_2O_3 が現れた。また、以上のことから、熱分解中間生成物が

、9 mol/l)、高溶液流量で合成した。イットリウムを含まない粉末、 Y_2O_3 を2 mol% 含む溶液から合成し、合成状態で正立方晶相だけを合成粉末、及び合成状態で正立方晶相の他に未分解塩を微量含む粉末を、それぞれ1000°Cで1時間加熱し、その結晶相をX線回折により同定した。その結果、イットリウムを含まない粉

125 矢野豊彦ほか

ると予想される。しかしながら、空気流量はノズルからの液滴噴出速度を変化させ、多ければより高速になる。それに伴い液滴が反応管の高温部に滞留する時間が短くなる。すなわち、空気流量が多くなれば、粒径は小さくなるが、滞留時間が短くなり、少なれば逆であるから、最終的な熱分解の進行には互いに相殺する効果を示すと考えられる。このことは、3.1節で示した各条件で合成した粉末が、その比表面積が異なるにもかかわらず、いずれも熱分解が完全であったことと一致する。一方、溶液流量が増加すると、(1)式より液滴径が大きくなり、この時、空気流量が変化しなければ、より大きい粒子の熱分解が不完全になるのは明らかで、本節の結果を良く説明する。溶液濃度が高い場合は、同一液滴から生成する固相の数は大きくなるが、または厚くなると思われる。図7によれば、平均粒径はそれほど変化しないことから、液の厚さが増加したと思われる。液が厚い場合は、薄い場合に比べ、熱分解が遅れると考えられる。反応管温度の熱分解に与える効果は明らかである。

溶液流量が多く、しかも高濃度溶液から合成したイットリウムを含まない粉末は、熱分解が完了していることから、イットリウム塩が存在することにより、熱分解速度が全体に低下していることが明らかである。これは、 $YCl_3 \cdot 6H_2O$ の熱分解過程で、680°C付近で融液を形成することに関係していると考えられる。すなわち、液滴表面からの溶媒の急速な蒸発に伴い、表面に金属塩の殻が形成され、この時、融液相が形成されると、粒子内部からの蒸発が抑制され、結果的に熱分解が遅くなると考えられる¹¹⁾。それにもかかわらず、熱分解が完全に進行する条件では、粒子内部からの急速な蒸発により粒子が破裂し、片状粒子を形成すると思われる。

3.3 合成粉末の生成相

合成粉末の結晶相は、未分解塩が共存する場合も含めて、いずれも正立方晶であった。粒径が極めて小さい場合、安定化剤を含まなくても高濃度が得られることが報告されており¹²⁾、本実験でも3.2節で示したように正立方晶相が得られた。そこで Y_2O_3 の固相状態を確認するために、反応管温度1000°C、溶液濃度0.25 mol/l、噴霧空気流量3.5 l/min、溶液流量2.5 ml/minで合成した粉末の元素分析を行った。結果を表1に示す。溶液組成の2 mol% Y_2O_3 に対し、粒径の大小にかかわらず±1%以内にあり、分析精度を考えるとほぼ均一に Y_2O_3 が分散していると思われる。

さらにこれを確かめるために、1000°Cで合成したイットリウムを含まない粉末、 Y_2O_3 を2 mol% 含む溶液から合成し、合成状態で正立方晶相だけを合成粉末、及び合成状態で正立方晶相の他に未分解塩を微量含む粉末を、それぞれ1000°Cで1時間加熱し、その結晶相をX線回折により同定した。その結果、イットリウムを含まない粉

高濃度溶液 95 [r] 1987 113

Table 1. EPMA analysis of as-synthesized powders (Synthesized at 1000°C, atomizing air flow rate: 3.5 l/min, solution flow rate: 2.5 ml/min, concentration of solution: 0.25 mol/l).

Particle No	Mol% Y_2O_3	Particle size
1	2.07	3 μm
2	2.33	1
3	2.03	1
4	1.97	5
5	2.07	1
6	1.76	2
7	1.69	1
8	2.88	5

末はすべて単斜晶に転移したが、イットリウムを含む粉末は、合成状態で未分解塩を含む場合でも、ほぼ正立方晶であった。この時、未分解塩による回折線は消滅した。これより、合成粉末において、イットリウムはすでに ZrO_2 に固溶しているか、または、極めて反応しやすい状態で ZrO_2 格子間に存在していると考えられ、従って熱処理により容易に固溶したと考えられる。なお、熱処理後の粉末には少量の単斜晶相が現れたが、これは Y_2O_3 の量が2 mol% とやや少ないためであると考えられる。

4. 結 語

噴霧熱分解法によりイットリウム部分安定化ジルコニア微粉末を合成した。噴霧空気流量、溶液濃度、溶液流量、反応管温度の合成粉末の粒径、形状、比表面積、結晶子径、生成相に及ぼす影響を検討し、次の事を明らかにした。

- (1) 合成粉末は165~216 Åの一次粒子が集まった0.2~5 μm の中空球状または片状の二次粒子で、比表面積は3~11 m^2/g である。一次粒子径は反応管温度に依存し、温度が低いと小さい。
- (2) 噴霧空気流量が多くなると、合成粉末の二次粒子は球状になるが、熱分解の程度は空気流量に依存しない。
- (3) 溶液濃度が多くなると二次粒子は大きくなり、熱分解は抑制される。
- (4) 溶液濃度が高くなると、二次粒子径は変わらないが、熱分解が抑制される。
- (5) 反応管温度が低いと熱分解が遅れる。
- (6) 合成粉末の生成相は Y_2O_3 を 2 ± 0.3 mol% 含む正立方晶相である。

文 献

- 1) D. M. Roy, R. R. Neurgaonkar, T. P. O'bolleran and R. Roy, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 56, 1023-24 (1977).
- 2) 徳永文雄, 岡山孝子, 加藤昭夫, 粉体および粉末冶金, 24, 43-47 (1977).
- 3) 加藤昭夫, 徳永文雄, *Ibid.*, 24, 219-22 (1977).
- 4) 加藤昭夫, 石松宏之, 岡山孝子, *Ibid.*, 26, 131-35 (1979).

116 Yogo-Kyokai-Shi 95 (1) 1987

T. YANO et al. 136

- 5) 平田好洋, 加藤昭夫, 日比, 1979, 1309-15.
- 6) 加藤昭夫, 新田初一, 平田好洋, *Ibid.*, 1983, 1544-46.
- 7) 神崎修三, 平尾嘉代志, 大津賀 望, 齋藤勝一, 中川健兵衛, 浜野健包, 窯協, 91, 81-86 (1983).
- 8) T. J. Gardner and G. L. Messing, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 63, 1498-501 (1984).
- 9) 川合和之, 野中一博, 矢野豊彦, 齋藤勝一, 大津賀 望, 第23回窯業基礎討論会予稿集, 133 (1986).
- 10) Y. Suyama and A. Kato, *Ceram. Int.*, 8, 17-21 (1982).
- 11) D. W. Sroog and G. L. Messing, *J. Am. Ceram. Soc.*, 63, C82-93 (1980).
- 12) 熊沢 猛, 神崎修三, 佐藤順治, 岡信孝夫, 田端英世,

- 窯協, 94, 485-90 (1986).
- 13) 野中一博, 矢野豊彦, 齋藤勝一, 大津賀 望, 窯業協会昭和60年学術集, 668-70 (1985).
- 14) H. P. Klug and L. E. Alexander, "X-ray Diffraction Procedures", 2nd Ed., J. Wiley & Sons (1974).
- 15) 日本粉末工業会編, "造粒便覧", オーム社 (1976).
- 16) R. C. Garvie, *J. Phys. Chem.*, 69, 1232-43 (1965).
- 17) T. Mizubashi, M. Ichihara and U. Tazuke, *J. Am. Ceram. Soc.*, 57, 97-101 (1974).
- 18) E. Tani, M. Yoshimura and S. Sumiya, *Ibid.*, 68, 11-14 (1983).

127 菅原隆之はか

The Preparatic

Yoshiyuki SUC

Yasuyuk

(Department of
4-1, Ohkubo)

マガディアイト

菅原 隆之

A magadiite (layered polysilicate) as a precursor for the synthesis polymerized in the interlayer space in air, the compound was heated SiO_2 phases. Since the reactions from magadiite was reduced to space.

Key words: Intercalation or

1. Intro

A carbothermal reductive principal methods to syn SiC and silicon nitride (Si_3N_4) and silicon nitride process, the starting material carbon and SiO_2 . Hence, carbon, and their mixing ably influence the reaction investigations¹⁻³⁾, some in different kinds of SiO_2 , with apparatus and discussed the on the formation of SiC or also investigated the influence of SiO_2 on their reactivity observed no difference at ure. In terms of a carbon conditions, the use of instead of usually used carbon intimate mixture. Also, sol-gel process for a mixture to the intimate mixture by carbonaceous materials in

It is well known that some a clay mineral of montmorillonite intercalation compounds

FILE CA

STN CA Caesar accession number : 1416

XP-002265438

AN - 99:199472 CA

TI - Sinterability of calcia-stabilized zirconia powders prepared by spray-pyrolysis technique

DT - Journal

IN - Kato, Akio; Nitta, Koichi; Hirata, Yoshihiro

CS - Fac. Eng., Kyushu Univ., Fukuoka, 812, Japan

SO - Nippon Kagaku Kaishi (1983), (10), 1544-6

CODEN: NKAKB8; ISSN: 0369-4577

PY - 1983

AB - Prepn. of CaO-stabilized ZrO₂ powders by spray-pyrolysis and their sinterability were investigated. The spray-pyrolysis of EtOH-water (2 vol. ratio) soln. of ZrO(NO₃)₂ and Ca(NO₃)₂ at 950-1150.degree. gave cubic-ZrO₂ solid soln. (15 and 20 mol % CaO) or tetragonal-ZrO₂ solid soln. (10 mol % CaO). The powders consisted of hollow particles or fl. (1-5 .mu.). The sinterability of the 15 mol% CaO powders had a max. a spray-pyrolysis temp. of .apprx.1050.degree. and tended to increase with an increase in the concn. of spray soln. The powders prepd. by pyroly. of the soln. with [Ca²⁺ + ZrO₂+] >0.55 mol/L at 1050.degree. gave sint. with relative densities .apprx.90% by firing at 1500.degree. for 2 h.

—ノ—ト—

(日本化学会誌, 1983, (10), p. 1544~1546)

© 1983 The Chemical Society of Japan

噴霧熱分解法で合成したカルシア安定化 ジルコニア粉体の焼結性

(1983年6月17日受理)

加藤 昭夫*, 新田 浩一**, 平田 好洋***

1 緒 言

噴霧熱分解法は、金属塩溶液を高温雰囲気中へ噴霧し、同時に溶液の蒸発と金属塩の熱分解を行ない、一貫して酸化粉体を得る方法で多成分系酸化物の合成に適している。本法に関してはかなり以前から研究¹⁾があるが、安定化ジルコニアの合成は見あたらない。本研究では、硝酸カルシウムおよび硝酸ジルコニウム(Ⅳ)のエタノール溶液から噴霧熱分解法で合成したカルシア安定化ジルコニア(CaO-ZrO_2 、以下 CSZ と略記する)粉体の焼結性を調べた。

2 実験方法

噴霧液は $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ と $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ をエタノール-水混合溶液(体積比 2:1)に溶解して調製した。組成は CaO が 10, 15, 20 mol% の 3 種、濃度は $(\text{CaO}+\text{ZrO}_2)=0.1\sim0.9\text{ mol/l}$ とした。噴霧熱分解の装置と操作は β -アルミナの合成²⁾におけるものと同じである。噴霧液の噴霧口径は 0.7 mm, 噴霧液流速 1.0~1.6 ml/min, 噴霧空気流速 10 l/min, 補助空気流速 6 l/min である。焼結では、原料粉体を金型で直径 10 mm, 厚さ約 1 mm の大きさに成形した試料を、合成粉体を置きつけたアルミナボードに入れ、空气中で焼結した。所定温度までの加熱速度は 10°C/min である。温度は Pt-Rh (20%) / Pt-Rh (40%) で測定した。焼結体の密度は、試料サイズと重量から、あるいは水中浮置法で求め

た。X線回折には CaF_2 晶を用い、格子定数の測定では Si 粉末を内部標準物質に用いた。

3 結果と考察

3.1 安定化ジルコニア粉体の合成と性質

$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ および $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を白金ルツボ中、空気流速下、10°C/min で加熱したとき、前者は約 600°C で、後者は 620°C でそれぞれ ZrO_2 および CaO に分解したので、噴霧熱分解は 950~1150°C で行なった。 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 系の噴霧熱分解物の X線回折では、分解温度の上昇とともに回折線は鋭くなる。回折図は立方晶あるいは正方晶 ZrO_2 のものに近い。単斜晶 ZrO_2 , CaZr_2O_7 , CaO , CaCO_3 は検出されなかった。生成粉体の X線回折図では正方晶と立方晶の区別ができたので、空气中、10°C/min で 1020°C まで加熱した試料の格子定数を調べた結果、 CaO が 15 および 20 mol% のときは立方晶 ($a_0=5.182\pm0.001\text{ \AA}$ (15.3 mol%), $5.187\pm0.001\text{ \AA}$ (20.3 mol%)), $\text{CaO}=10.5\text{ mol\%}$ の試料は正方晶 ($a_0=5.112\pm0.001\text{ \AA}$, $c_0=5.184\pm0.001\text{ \AA}$) であった。この結果は Duwez らの状態図³⁾と一致している。

図1のように、生成物は大きさが 1~5 μm の中空球状粒子になるが、熱分解温度が上昇すると中空粒子の破損が進む。中空粒子の破損は溶液の蒸発や金属塩の熱分解が急速に進むためである⁴⁾。

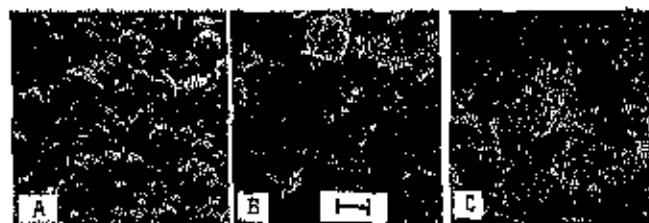


Fig. 1 CaO-stabilized zirconia powders by spray-pyrolysis (marker: 5 μm)

Pyrolysis temp. (°C):

A: 950, B: 1050, C: 1150

CaO : 15 mol%, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2+\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2=0.55\text{ mol/l}$

九州大学工学部応用化学科, 812 福岡市東区箱崎

** 現在 日本鋼管株式会社京浜製鉄所, 210 川崎市川崎区南堤田町

*** 現在 鹿児島大学工学部応用化学科, 890 鹿児島市那元
1) W. E. Kuhn, ed., "Ultrafine Particles", John Wiley & Sons, Inc. (1963) p. 181.

2) 平田好洋, 加藤昭夫, 同誌, 1979, 1899.

3) F. Duwez, F. Odell, F. H. Brown, *J. Am. Ceram. Soc.*, 35, 107 (1952).

4) 鈴木文博, 西山善子, 加藤昭夫, 粉体粉末冶金, 24, 43 (1977).

5) 加藤昭夫, 鈴木文博, 粉体粉末冶金, 24, 216 (1977).

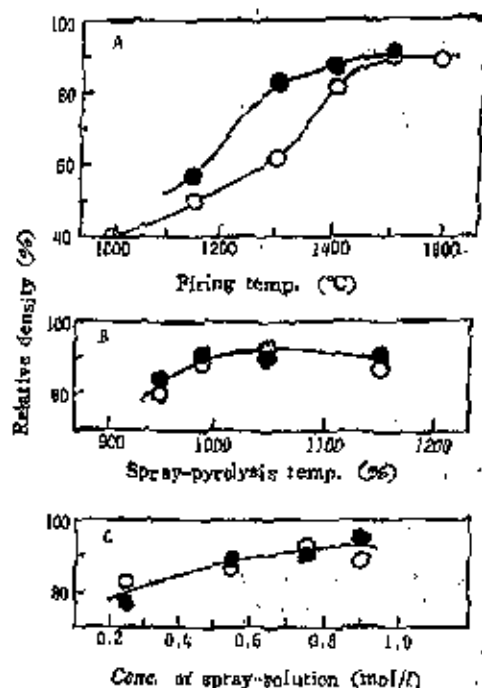


Fig. 2 Effects of firing temperature (A), pyrolysis temperature (B), and concentration of spray solution (C) on density of sintered body

CaO: 15 mol%, Sintering time: 2 h, Sintering temp.: 1500°C (B, C).

Concentration of spray-solution: 0.55 mol/l (A, B)

Spray-pyrolysis temp.: 990°C (A), 1050°C (C)

○: As-grounded powder, ●: Ground powders

3.2 焼結性

噴霧熱分解で合成した CSZ 粉体の焼結性を調べた。固溶体 ($\text{Ca}_2\text{Zr}_2\text{O}_{7-2x}$) の理論密度は Gracie の格子定数を用いて計算した。CaO 添加量 10, 15, 20 mol% に対し理論密度は 5.79, 5.559, 5.370 g/cm³ となる。

3.2.1 成形・焼結条件の効果: 980°C での合成粉体を、そのまま成形した試料 (A) と 25 分間メノウ乳鉢で粉砕した試料 (G) を 3.7 t/cm² で成形した成形体の相対密度は、A 試料で約 40%, G 試料で約 50% であった。図 2 のように、焼結による密度は 1150°C 付近から始まり、密度は 1150~1400°C では G 試料の方が高いが 1500°C では差はない。1500°C での焼結体は両試料で類似の組織を示した。成形圧については、1.9~4.0 t/cm² では成形体・焼結体 (1500°C, 2 時間) とともに密度の変化はなかった。1500°C の焼結では、焼結体の密度および組織とも 2 時間と 6 時間とではほとんど差がなかった。1050°C で合成した粉体 (25 mol% CaO, 未粉砕) を 990, 1000, 1150°C で 1 時間熱処理したが、成形体および焼結体 (1500°C, 2 時間) の密度は熱処理温度で差がなく、未熱処理試料にくらべて焼結体密度は約 8% 低下した。以上の結果から、合成粉体を 1.9 t/cm² で成形し、1500°C, 2 時間の焼結で粉体の焼結性におよぼす合成条件の効果調べた。

3.2.2 合成条件の効果: 合成温度および噴霧液濃度による焼結体密度の変化を図 2 に示す。焼結体密度は合成温度 1050°C で高くなる傾向がある。類似の効果が噴霧熱分解法による β -アルミナ粉体において認められた。また、噴霧液濃度の増加によって焼結体密度が増加する傾向がある。焼結体密度に対する粉砕の効果は小さい。図 3 に成形体および焼結体の断面を示す。990°C 合成粉体の成形体には中空粒子の形状をとどめた不均一性が認められる。成形体および焼結体密度の CaO 含有量 (10, 15, 20

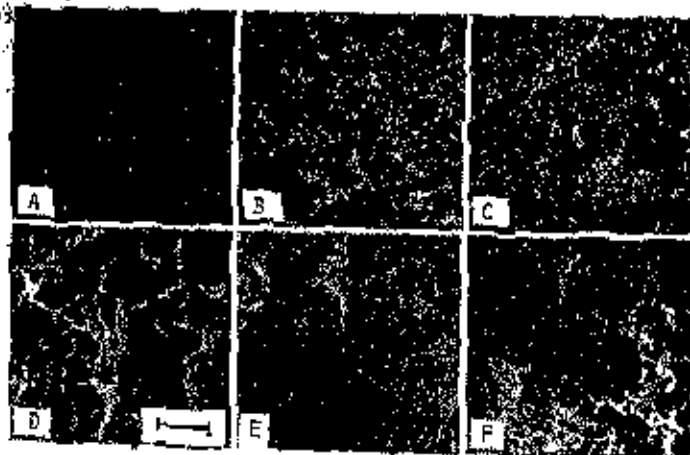


Fig. 3 Fracture surface of green and sintered bodies (marker: 5 μm)

Original powders: Spray-pyrolysed at 990°C (A, D), 1050°C (B, E) and 1150°C (C, F).

A, B, C: Green body compacted at 1.9 t/cm²

D, E, F: Sintered body at 1500°C, 2 h (shown in Fig. 2 (B)).

Relative density (%):

A: 40, B: 39, C: 33, D: 90, E: 93, F: 87

mol%) による差は認められなかった。これらの焼結体は 15, 20 mol% 試料は立方晶 $ZrO_{2.00}$, 10 mol% 試料は正方晶 $ZrO_{2.14}$ であった。また噴霧液に高沸点の酸度あるいはグリセリンを 10 vol % 添加した場合、生成粉体の結晶性は低下したが焼結体密度に対する添加効果は認められなかった。

固相合成 CSZ の焼結には 1700°C 以上の高温が必要であるが⁸⁾、噴霧熱分解法による粉体は 1500°C、2 時間で 90% 以上の

相対密度を有し焼結活性であるといえる。この焼結体は、 $ZrOCl_2 \cdot 2CaCl_2$ 水溶液から共沈法で合成した CSZ 粉体⁹⁾や、 $ZrOCl_2$ 水溶液から沈殿させた $ZrO(OH) \cdot nH_2O$ を $Ca(HCOO)_2$ 水溶液に懸濁させ炭酸乾燥法を用いて合成した CSZ 粉体⁹⁾と同程度である。

(1980 年 11 月, 昭和 55 年度窯業協会九州支部秋季研究発表会発表)

- B) G. F. Arroyo, I. D. O. Guillen, O. M. Jimenez, P. Vincenzini, ed., "Ceramic Powders", Elsevier Sci. Pub. (1985) p. 795.

- 9) T. A. Wheat, *J. Can. Ceram. Soc.*, 43, 5(1974).

Sinterability of Caesia-stabilized Zirconia Powders Prepared by Spray-pyrolysis Technique

Akio KATO*, Keiichi NITTA** and Yoshihiro HIZATA***

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu University; Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka-shi 813 Japan

** Present address: Nippon Kokan, Ltd., Kitahara Works; Kawasaki-ku, Kanagawa-shi 210 Japan

*** Present address: Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kagoshima University; Korimoto, Kagoshima-shi 890 Japan

Preparation of caesia-stabilized zirconia powders by spray-pyrolysis technique and their sinterabilities were investigated. The spray-pyrolysis of ethanol-water (2:1 in vol.) solution of $ZrO(NO_3)_2$ and $Ca(NO_3)_2$ at 950~1150°C gave cubic- $ZrO_{2.00}$ (CaO: 15, 20 mol%) or tetragonal- $ZrO_{2.14}$ (CaO: 10 mol%). The powders consisted of hollow or flake particles (1~5 μm). The sinterability of 15 mol% CaO powders showed a maximum at the spray-pyrolysis temperature of around 1050°C and tended to increase with an increase in the concentration of spray solution. The powders prepared by pyrolysis of the solution with $[Ca^{2+}+ZrO^{2+}] > 0.55$ mol/l at 1050°C gave sintered bodies with relative densities above 90% by firing at 1500°C for 2 h.



XP-002265436

pd 1997
p313-322

(10)

SURFACE
& COATINGS
TECHNOLOGY

Surface and Coatings Technology 96 (1997) 313-322

Rapidly solidified neodymia-stabilised zirconia coatings prepared by DC plasma spraying

K.A. Khor*, J. Yang

School of MPE, Nanyang Technological University, Nanyang Avenue, Singapore 63 9798, Singapore

Received 3 February 1997; accepted 21 May 1997

Abstract

Stabilisation of the phases in zirconia alloys is pivotal in their applications as advanced structural ceramics. Stress-induced transformation toughening is dependent on the characteristics of the metastable tetragonal zirconia phase. Rare-earth oxides are known to stabilise the cubic and tetragonal phases. This paper presents the preparation of neodymia-stabilised zirconia powders and their coatings by plasma spraying. The amount of neodymia ranged from 2 mol.% to 10 mol.%. The feedstock for plasma-sprayed coatings was prepared by a combination of mechanical milling and thermal plasma melt and solidification processes. Phase analysis of the plasma rapidly solidified powders and plasma-sprayed coatings was determined through X-ray diffraction (XRD). Results show that the phases in the plasma-sprayed coatings have better stability than the plasma-spheruloidised powders, and demonstrates the efficacy of "double melting" in achieving enforced solid solution of the tetragonal phase and chemical homogeneity in the rapidly solidified material. The tetragonal phase is stabilised when 2 to 7 mol.% neodymia is added. There is evidence that suggests the formation of an enforced solid solution of the tetragonal phase in the compositional range 4-7 mol.% Nd_2O_3 . This extended solid solution series was found to be rather unstable upon heating and the $t \rightarrow m$ transformation was observed during cooling. Transformation to the cubic phase occurred after heat treatment at 1400 °C for 10 h. However, at 8 mol.% and 10 mol.% neodymia (as-sprayed coatings) the cubic phase is stabilised. Heat treatment at high temperature (1400 °C) showed that there could be some amounts of the non-transformable 'r' phase. The amount of monoclinic phase in the coatings is lower than in the feedstock powder, suggesting that further stabilisation of the tetragonal phase (which reflected better chemical homogeneity) is achievable with plasma-spray deposition. © 1997 Elsevier Science S.A.

Keywords: Plasma spray; Microstructure; Thermal barrier coatings (TBC); Partially stabilised zirconia; Zirconia; Neodymia; Rare-earth oxides; Phase transformation; Heat treatment; Powder; Mechanical milling; X-ray diffraction; ZrO_2 - Nd_2O_3

1. Introduction

Zirconia (ZrO_2) based ceramics are of technological importance as advanced structural ceramics because of their enhanced fracture toughness compared with silicon carbide (SiC) and aluminium oxide (Al_2O_3) [1-3]. Coatings of zirconia alloys are utilised in high-temperature environments as thermal barrier coatings (TBC) to counter hostile operating environments and boost energy efficiency in engines [4-7]. Several techniques have been employed to deposit zirconia-based coatings, these include electrochemical deposition, radio frequency ion plating, sol-gel, reactive-ion implantation and plasma spraying [8-12]. The plasma-spray technique has the advantage of economy and efficiency in the deposition of the TBC. Cubic phase stabilisers such

as CaO, MgO, CeO_2 and Y_2O_3 are added to zirconia to prevent catastrophic cracking from the volume changes that accompany the tetragonal-to-monoclinic ($t \rightarrow m$) transformation. However, zirconia fully stabilised with either CaO or MgO has been shown to be destabilised on thermal cycling above 1000 °C [13-15]. Y_2O_3 -stabilised zirconia is stabilised towards the melting temperature but it also encounters the problem of destabilisation when it is attacked by the mineral constituents in fuel oil [16].

The stress-induced transformation of the metastable tetragonal zirconia into the monoclinic phase is fundamental to the high toughness of partially stabilised zirconias (PSZ) that has made this ceramic an important material in many technological fields [17-19]. The phase stability of the tetragonal (t) phase is influenced by a series of factors such as type of stabiliser, the concentration of the stabiliser, grain size and others [20].

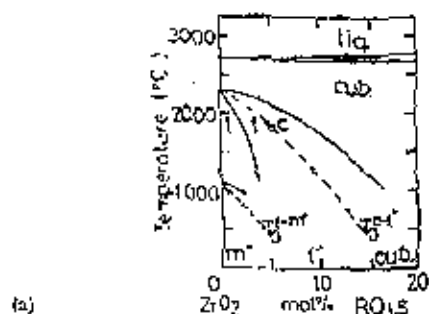
* Corresponding author.

Current stabilisers of commercial zirconia are MgO , CaO , Y_2O_3 and CeO_2 [21,22]. There is, however, interest in the formation of metastable $\delta\text{-ZrO}_2$ phase in addition to the stable cubic phase.

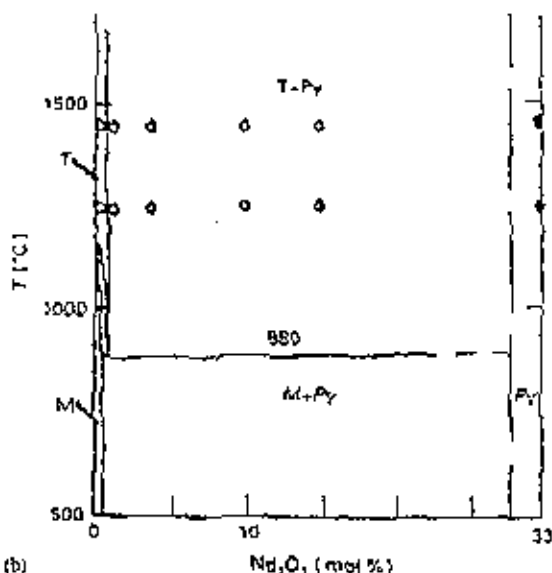
The $\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ phase diagram presented by Yoshimura et al. is similar to those of other rare-earth oxide/zirconia systems produced by rapid solidification (Fig. 1(a) [23]). However, Andrievskaya and Lopato proposed a totally different phase diagram and suggested that a pyrochlore structure ($\text{Zr}_2\text{Nd}_2\text{O}_7$) is formed instead of the fluorite structure. The pyrochlore-type phases are long-range-ordered phases [24]. Recent studies on rapidly solidified $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ and rare-earth-oxide-stabilised zirconia systems by a hammer and anvil apparatus suggest that, by the formation of a t' phase, it is non-transformable [25-27]. There are also differences in the composition of the phases at various additions of Nd_2O_3 . These are attributed to the preparation techniques, annealing time and phase identification for determining the tetragonal and cubic phases. The determination of the amount of cubic and tetragonal phases is more accurate when the $\{400\}$ peaks are

employed, as in the case of Yashima et al. [26,27], instead of the $\{200\}$ peaks.

In the present investigation we attempt to form neodymia-stabilised zirconia coatings by plasma spraying. This approach enables rapid solidification rates of $\sim 10^6 \text{ K s}^{-1}$. The feedstock is prepared by a combination of mechanical milling and plasma spheroidisation that yields rapidly solidified microstructures and enhanced chemical homogeneity. Mechanical milling (MM) is a high-energy ball-milling process where the particles are subjected to repeated impact which results in continuous fragmentation-remixing cycles [28]. Processing parameters of MM include the charges-to-ball-weight ratio, milling speed, ball and bowl material, milling atmosphere and milling time. The ball-powder-ball collisions modify the powder by bringing the constituents into intimate contact, forming cold welds and building up layered powder particles consisting of various combinations of the starting elements [29]. MM has been employed in the production of oxide-dispersed-strengthened (ODS) alloys, the synthesis of several intermetallics, the preparation of nanocrystalline materials and metal-matrix composite systems and even for the formation of coatings in recent years [30-32]. Recently, a series of cubic solid solution of zirconia stabilised with MgO , CaO and Y_2O_3 was achieved by mechanical milling [33]. The present study utilised the mechanical milling process to prepare a uniformly mixed powder mixture of zirconia and neodymia for plasma spheroidisation. The plasma spheroidised powder was characterised and subsequently fed into a DC plasma torch as feedstock to produce a layer of coating.



(a)



(b)

Fig. 1. Phase diagrams of the $\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ system based on previous work: (a) after Yoshimura et al. [23]; (b) after Andrievskaya and Lopato [24].

2. Experimental methods and materials

The starting materials are pure zirconia, ZrO_2 (99.95%, Cerac, USA), and pure neodymia, Nd_2O_3 (99.9%, Cerac, USA). These powders have an average particle size of $\sim 2 \mu\text{m}$ as determined with a laser particle-size analyser. The properties of the raw powders are shown in Table 1. The neodymia-zirconia ceramics

Table 1
Chemical analysis of raw ZrO_2 and Nd_2O_3 powders

Powder	Purity	Impurities	Particle size
Zirconia (ZrO_2)	99.95%	Al	0.001%
		Fe	0.001%
		Hf	0.2%
		Ti	0.03%
Neodymia (Nd_2O_3)	99.9%	Dy	<0.01%
		Mg	<0.01%
		Sm	<0.01%
		Y	<0.01%
		Yb	<0.01%

contained 2 to 10 mol.% neodymia. Pure zirconia is monoclinic with the baddeleyite structure and the neodymia is cubic. The powders were mechanically milled in the P-5 planetary mill (Fritsch GmbH, Germany) in a zirconia bowl with zirconia balls. Table 2 lists the mechanical milling parameters. The milled powders were analysed by means of an X-ray diffractometer (Philips MPD 1880) and a scanning electron microscope (SEM) enabled observation of the surface structure of the powders and coatings. The results show that a milling speed of 200 rev min⁻¹ was suitable for the mixing process. Considerable amounts of wear on the balls took place when a milling speed of 300 rev min⁻¹ was employed. Fig. 2 shows an SEM micrograph of as-milled zirconia-neodymia powders and Fig. 3 shows the amounts of tetragonal and monoclinic phases in the powders with respect to the milling duration.

A 40 kW thermal plasma-spray system (Miller Thermal, Wisconsin, USA) was used to melt and spheroidise the milled powders. Table 3 lists the plasma spray parameters. Heat treatment at 1200 °C and 1400 °C for 10 h was performed on the plasma-spheroidised powders

to ascertain the phase stability. The Philips MHD 1880 analytical XRD system was used for phase characterisation. The phase analysis was performed using Ni-filtered Cu K_α radiation at 45 kV and 30 mA. The 2θ range from 20° to 80° was covered at a continuous scan speed of 0.1° min⁻¹. The presence of the cubic phase and tetragonal phase is confirmed by XRD by using {400} and {004} peaks. The amount of monoclinic phase was calculated according to the equation [34]:

$$X_m = \frac{I_m(111) + I_m(11\bar{1})}{I_m(111) + I_m(11\bar{1}) + I_t(111)} \quad (1)$$

where $I_m(111)$ is the integrated intensity area of the (111) peak of monoclinic phase, $I_m(11\bar{1})$ is the integrated intensity area of the (11 $\bar{1}$) peak of the monoclinic phase and $I_t(111)$ is the integrated intensity area of the (111) peak of the tetragonal phase. The volume fraction of the monoclinic phase, V_m , was calculated by [34]:

$$V_m = \frac{1.311X_m}{1 + 0.311X_m} \quad (2)$$

Scanning electron microscopy (Cambridge S360) was used to evaluate the surface morphologies of coatings and powders.

Table 2
Mechanical milling parameters

Mechanical mill type	Planetary mill (Fritsch P-5)
Bowl material	Partially stabilised zirconia
Ball material	Yttria-stabilised TZP (tetragonal zirconia polycrystals)
Milling speed	200 rev min ⁻¹ , 300 rev min ⁻¹
Milling atmosphere	Ambient
Milling duration	1–48 h

3. Results and discussion

3.1. Plasma-spheroidised ZrO₂-Nd₂O₃ powders

The powders were initially mechanically milled for 2 h. This milling duration was based on the results

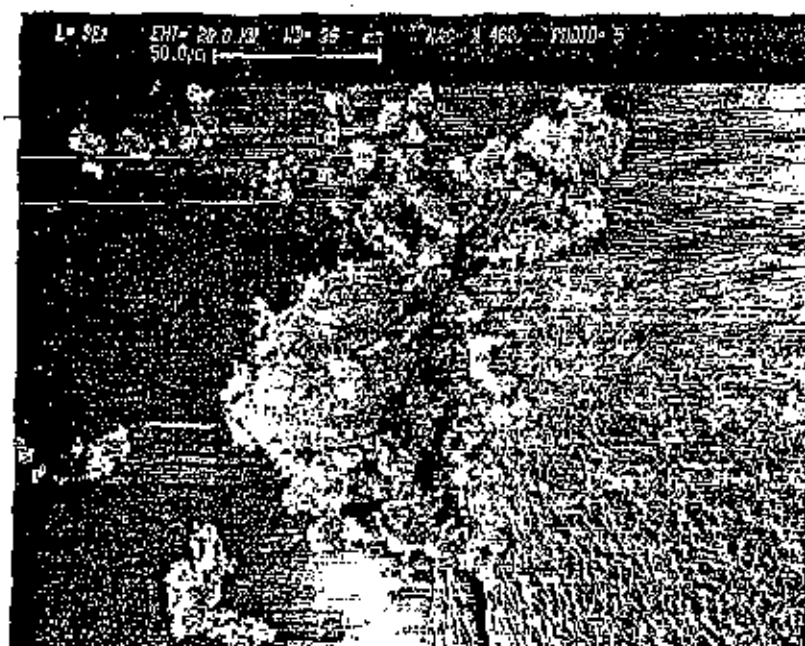


Fig. 2. SEM observation of as-milled zirconia-neodymia powders.

128
122

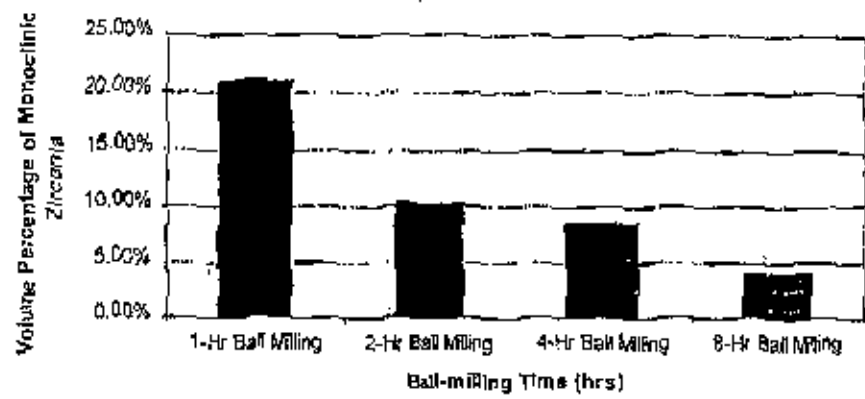


Fig. 3. Amount of monoclinic phase in 4 mol.% neodymia powder as a function of milling duration.

Table 3

Plasma spraying parameters

Primary gas (pressure); flow rate	Argon (50 psi); 82 scf h ⁻¹
Auxiliary gas (pressure); flow rate	Helium (30 psi); 26 scf h ⁻¹
Powder feed rate	20 g min ⁻¹
Powder injection	Centre feed-port
Cathode type	Thoriated-tungsten, subsonic mode
Powder collection medium	Distilled water
Arc current	800 A
Arc voltage	50 V
Spray distance	120 mm

obtained in the phase analysis of the spheroidised powders with respect to the milling duration (Fig. 3). Fig. 4 shows the morphology of the plasma-spheroidised powders. The spheroidised powders ranged from ~5 µm to 70 µm. The particle size was determined by a laser

particle-size analyser (Analysette 22, Fritsch Germany GmbH). Table 4 lists the X_m , X_c , X_t and V_m values of the powders after plasma spheroidisation, where X_c and X_t are the amounts of cubic and tetragonal zirconia, respectively. The as-sprayed ZrO_2 - Nd_2O_3 powders with

Table 4

Phase composition of plasma-spheroidised ZrO_2 - Nd_2O_3 powders

Sample	X_m (%)	X_c (%)	X_t (%)	V_m (%)
3 mol.% Nd_2O_3 as-sprayed	36.44	0.00	43.56	67.44
3 mol.% Nd_2O_3 as-sprayed	18.26	0.00	81.74	26.31
4 mol.% Nd_2O_3 as-sprayed	9.70	0.00	90.30	14.66
5 mol.% Nd_2O_3 as-sprayed	3.25	0.00	96.75	6.02
6 mol.% Nd_2O_3 as-sprayed	8.62	0.00	91.38	13.11
7 mol.% Nd_2O_3 as-sprayed	1.98	0.00	98.02	3.05
8 mol.% Nd_2O_3 as-sprayed	8.86	91.14	0.00	13.46
10 mol.% Nd_2O_3 as-sprayed	2.57	97.43	0.00	4.85

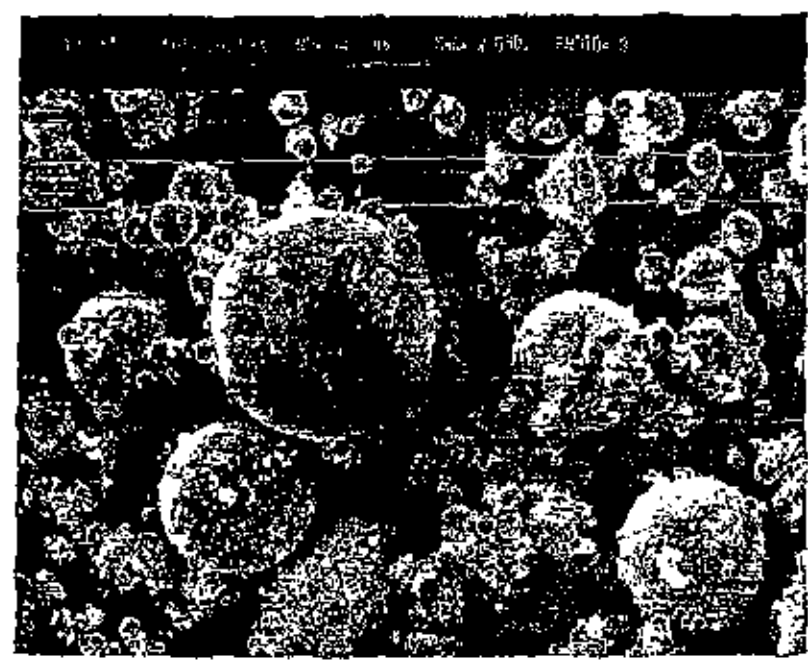


Fig. 4. SEM observation of plasma-spheroidised zirconia-neodymia powders.

2 to 7 mol.% Nd_2O_3 consist of monoclinic and tetragonal phases and no cubic phase. The monoclinic phase content of zirconia for each concentration of Nd_2O_3 is larger than that for the same amount of Er_2O_3 [35]. It appears that the stabilisation effect of Nd_2O_3 is not as efficacious as that of erbia.

The as-sprayed ZrO_2 - Nd_2O_3 powders with 2 to 7 mol.% Nd_2O_3 were composed of monoclinic and tetragonal phases and no cubic phase. Some tetragonal ZrO_2 was transformed to the cubic phase after heat treatment at 1400 °C for 10 h. The amount of monoclinic phase in as-sprayed powders decreased significantly as the neodymia concentration increased from 2 mol.% to 3 mol.%. The as-sprayed ZrO_2 /(4–7 mol.%) Nd_2O_3 powders have >90% tetragonal phase. Subsequent heat treatment (1200 °C and 1400 °C, 10 h) of these neodymia-stabilised powders revealed the t→c phase transformation. At 1400 °C, all the tetragonal phase had transformed to cubic. No tetragonal phase was found in the as-sprayed ZrO_2 /8, 10 mol.% Nd_2O_3 powders, instead the powders consist of cubic phase (~91–97 mol.%) and very small amount of monoclinic phase (<9 mol.%). Heat treatment caused additional cubic phase to form.

3.2. Plasma-sprayed ZrO_2 - Nd_2O_3 coatings

The plasma-sprayed ZrO_2 - Nd_2O_3 coatings revealed good melting characteristics and the desired splat formation upon impact (Fig. 5). The fracture surface of the coatings showed microstructures that are consistent with the rapid solidification process (Fig. 6). Some porosity

was observed in the polished cross-sections. These can be improved with proper selection of the powder size range. There was a significant decrease in the amount of monoclinic phase in the plasma-sprayed coatings.

The X_m , X_c , X_t and V_m of as-sprayed ZrO_2 - Nd_2O_3 coatings are listed in Table 5. The as-sprayed ZrO_2 - Nd_2O_3 coatings with 2 to 7 mol.% Nd_2O_3 consist of tetragonal and monoclinic phases and no cubic phase, but the amount of monoclinic phase was greatly reduced compared with the spheroidised powders, as in the case of the ZrO_2 - Er_2O_3 system [35]. The 8 and 10 mol.% Nd_2O_3 -stabilised zirconia coatings have approximately 100% cubic phase. Thus, the phase relationship in as-sprayed ZrO_2 - Nd_2O_3 coatings has a good agreement with that in the ZrO_2 - Nd_2O_3 binary system phase diagram at room temperature proposed by Yoshimura et al. [23]. Again, it is quite different from the phase diagram at room temperature suggested by Andrievskaya and Lopato [24]. However, like the ZrO_2 - Sm_2O_3 system [36], annealing caused a significant amount of tetragonal phase to transform to monoclinic phase even for relatively high content of Nd_2O_3 stabiliser, such as 3 to 7 mol.% Nd_2O_3 . Especially, annealing of the 8 and 10 mol.% Nd_2O_3 -stabilised zirconia coatings at 1400 °C for 10 h also induced formation of large amounts of monoclinic phase. In the 4 mol.% Nd_2O_3 - ZrO_2 coating, the intensity of the t(400) peak was decreased and that of the peak at about $2\theta = 72.9^\circ$ was unchanged after annealing at 1200 °C for 10 h. Cubic phase might be formed at the expense of tetragonal phase and unfortunately its peak was probably overlapped with the t(004) peak. Correspondingly, the

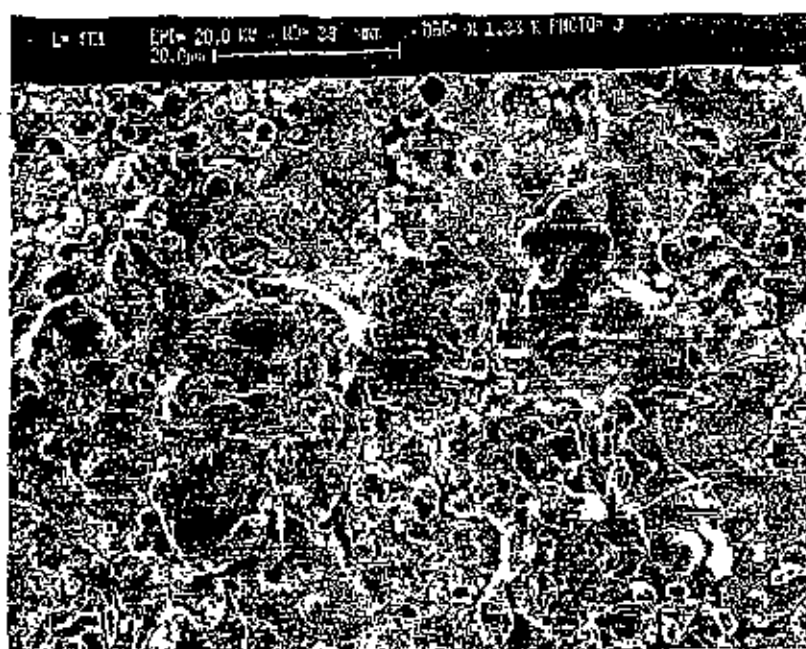


Fig. 5. Surface of as-sprayed zirconia-4 mol.% neodymia coating.

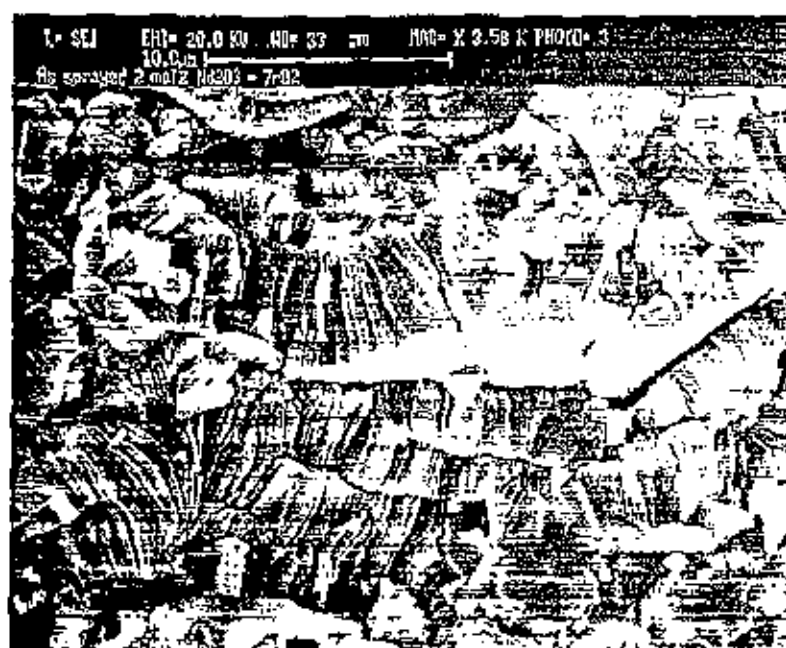


Fig. 6. Fracture surface of as-sprayed zirconia-4 mol.% neodymia coating.

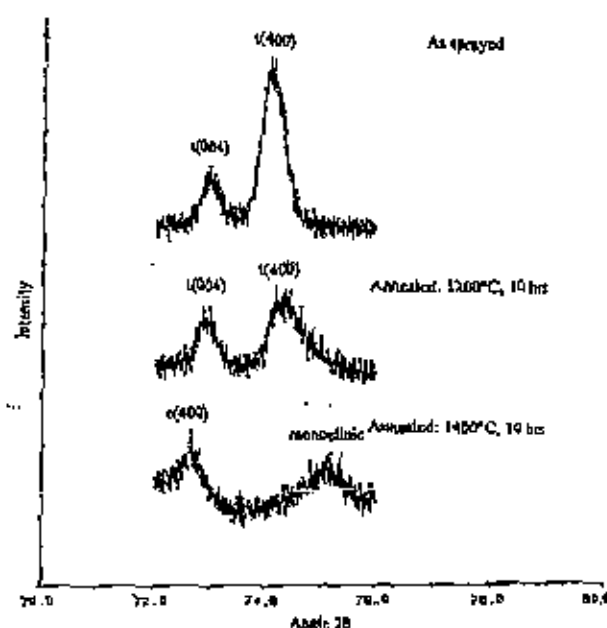
Table 5
Phase composition of as-sprayed $\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ coatings

Sample	X_m (%)	X_c (%)	X_t (%)	V_m (%)
2 mol.% Nd_2O_3 as-sprayed	43.37	0.00	56.63	55.04
3 mol.% Nd_2O_3 as-sprayed	10.36	0.00	89.64	15.59
4 mol.% Nd_2O_3 as-sprayed	6.24	0.00	93.76	9.63
5 mol.% Nd_2O_3 as-sprayed	0.58	0.00	99.42	0.93
6 mol.% Nd_2O_3 as-sprayed	2.48	0.00	97.52	3.91
7 mol.% Nd_2O_3 as-sprayed	1.44	0.00	98.56	2.29
8 mol.% Nd_2O_3 as-sprayed	0.70	99.30	0.00	1.12
10 mol.% Nd_2O_3 as-sprayed	0.00	100.00	0.00	0.00

neodymia content was decreased in some of the tetragonal phase and additional monoclinic phase was formed upon cooling to room temperature. The peaks of tetragonal phase disappeared and both cubic and monoclinic peaks emerged in the XRD profile above 1400 °C (Fig. 7). The volume percentage of monoclinic phase was further increased to about 76%.

In zirconia coating with 6 mol.% neodymia, annealing at 1200 °C reduced the intensity of the $t(400)$ peak and the $c(400)$ peak appeared (Fig. 8). Similar to the result obtained in plasma-sprayed samaria-zirconia coatings [36], annealing at 1400 °C promoted the diffusion of Nd^{3+} and caused the original neodymia content of the tetragonal phase to segregate to two neodymia content regimes, the lower and higher end. But the amount of monoclinic phase formed after annealing was much larger than that of the 6 mol.% samaria-zirconia coating.

The 8 and 10 mol.% neodymia-zirconia coatings demonstrated similar patterns to the samaria-zirconia coatings in the XRD profiles after annealing (Fig. 9).

Fig. 7. XRD profile of as-sprayed and heat-treated $\text{ZrO}_2\text{-4 mol.% Nd}_2\text{O}_3$ coating.

Annealing at 1200 °C induced some extent of Nd^{3+} diffusion in the coatings, forming tetragonal phase (lower neodymia content) and cubic phase with higher neodymia content than that of original cubic phase formed in the plasma-spray process. But the newly formed tetragonal phase did not transform into monoclinic phase upon cooling because of the relatively higher neodymia content than the level for transformable tetra-

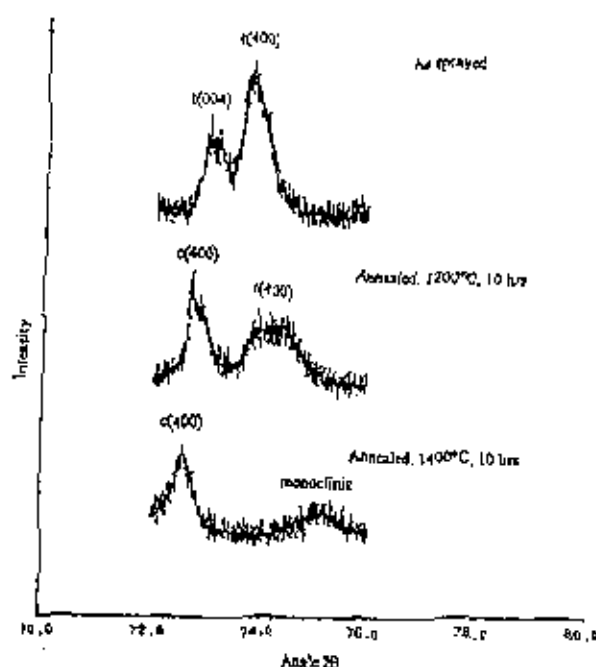


Fig. 8. XRD profile of as-sprayed and heat-treated ZrO_2 -6 mol.% Nd_2O_3 coating.

gonal phase. The diffusion of Nd^{3+} at 1400 °C appeared to be so substantial that the neodymia content of the tetragonal phase was sufficiently lowered and the tetragonal phase transformed to monoclinic phase. Therefore, the $t(400)$ peak disappeared from the XRD pattern and monoclinic phase percentage increased remarkably. Meanwhile, the neodymia content of the remaining cubic phase was increased, thus resulting in a shift of the $c(400)$ peak to lower angles. This indicates that decomposition of cubic phase occurs when annealing is performed at 1400 °C. Therefore, it also shows that the tetragonal+cubic dual-phase field at high temperature should be much wider than that proposed by Yoshimura et al. [23]. However, there is no pyrochlore structure was detected in the annealed ZrO_2 - Nd_2O_3 powders and coatings in the present investigation. This result is also quite different from that of Andrievskaya and Lopato [24]. They used samples prepared by solid solution sintering at 600, 1170, 1250 and 1450 °C held for 2 h, furnace cooled, and found the existence of pyrochlore structure even for relatively low Nd_2O_3 content such as 4 mol.% Nd_2O_3 . In this study, pyrochlore structure has not been found even in the 10 mol.% Nd_2O_3 -stabilised zirconia coating held at 1400 °C for a longer time (10 h) and furnace cooled. This may imply that the plasma-sprayed structure has better thermal stability.

By comparing the monoclinic phase content of ZrO_2 - Sm_2O_3 and ZrO_2 - Nd_2O_3 systems at the as-sprayed condition and after annealing. It seems that the thermal stability of the ZrO_2 - Nd_2O_3 system is even poorer than that of ZrO_2 - Sm_2O_3 system.

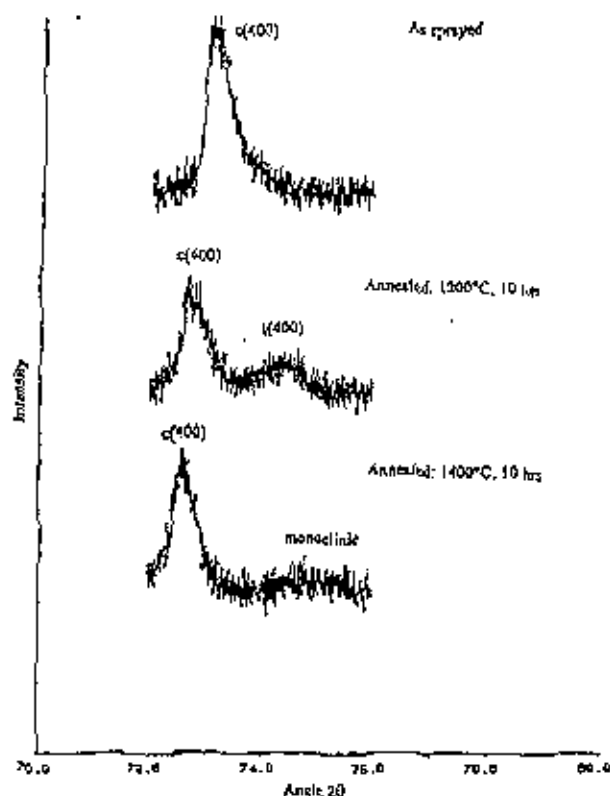


Fig. 9. XRD profile of as-sprayed and heat-treated ZrO_2 -10 mol.% Nd_2O_3 coating.

3.3. Lattice parameters

Fig. 10 and Table 6 shows the lattice parameters of the tetragonal and cubic phases in as-sprayed ZrO_2 - Nd_2O_3 spheroidised powders and coatings at room temperature. Their lattice parameters vary continuously with the content of neodymia. It indicates that zirconia and neodymia formed a complete solid solution in the compositional range studied.

Fig. 11 shows the tetragonalities of samples from Nd_2O_3 -stabilised ZrO_2 spheroidised powders and plasma coatings. The tetragonality of zirconia from 2 to 7 mol.% neodymia gave a linear relationship with the neodymia content:

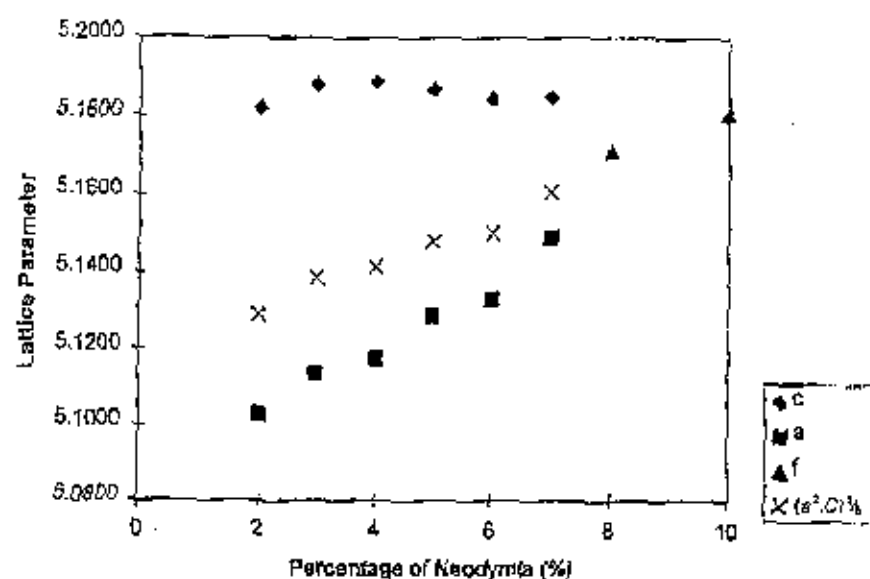
$$c/a \text{ (tetragonality)} = 1.0199 - 0.0019 \times (\text{Nd}_2\text{O}_3 \text{ mol.}\%)$$

for plasma coatings

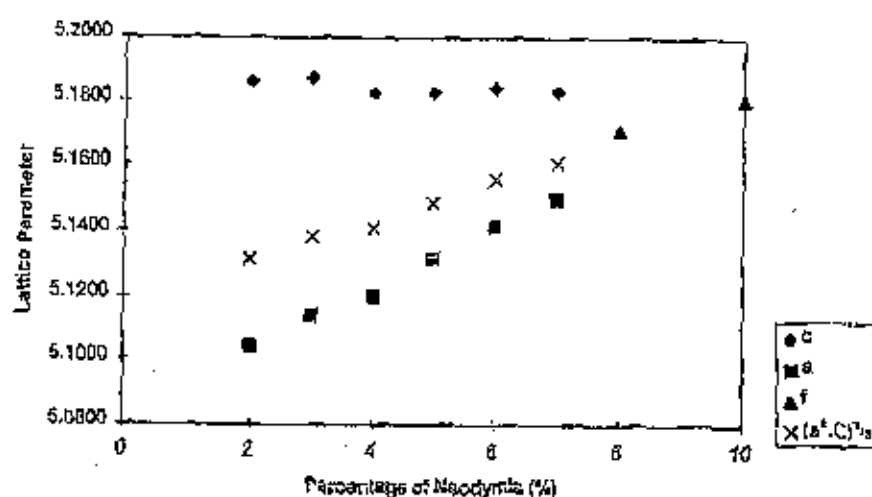
$$c/a \text{ (tetragonality)} = 1.0196 - 0.0017 \times (\text{Nd}_2\text{O}_3 \text{ mol.}\%)$$

for spheroidised powders.

The values of 1.0199 and 1.0196 are the tetragonalities of the tetragonal phase for pure zirconia obtained by the extrapolation of the linear relationship for the Nd_2O_3 -stabilised ZrO_2 plasma-sprayed coatings and spheroidised powders, respectively. The tetragonality decreases with the Nd_2O_3 content, and then abruptly approaches the same value as the cubic one (1.000) in 8 mol.% Nd_2O_3 .



(a)



(b)

Fig. 10. Lattice parameters for $\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ system at as-sprayed condition: (a) spheroidised powders; (b) plasma-sprayed coatings.

Table 6

The lattice parameters of the tetragonal phase of pure zirconia, a_0 , a_c , c_0/a_0 , $(a_0^2+c_0^2)^{1/2}$ and $a_0^2c_0$. Data are obtained by the extrapolation of the linear relationships between the lattice parameters and neodymia content from 2 to 7 mol.% in the spheroidised powders and plasma-sprayed coatings

Sample	a_0 (nm)	a_c (nm)	c_0/a_0	$(a_0^2+c_0^2)^{1/2}$ (nm)	$a_0^2c_0$ (nm ³)
Neodymia spheroidised powders	0.50857	0.51856	1.0199	0.51381	0.1341
Neodymia coatings	0.50855	0.51872	1.0196	0.51179	0.1341

3.4. Transformability of tetragonal phase

The effect of grinding on the transformability of the tetragonal phase in $\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ coatings is shown in

Fig. 12. In the zirconia coating containing 2 mol.% neodymia, 1 min crushing and grinding led to an increase of monoclinic phase by about 28% from 35.4% to 63.5%, then no significant change in monoclinic phase with

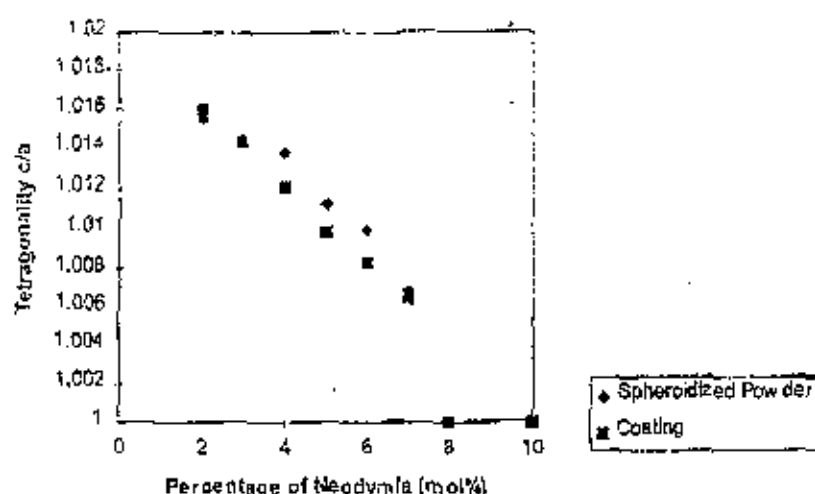


Fig. 11. The relationship between Nd_2O_3 composition and the tetragonality (axis ratio c/a) of spheroidised powders and plasma-sprayed coatings.

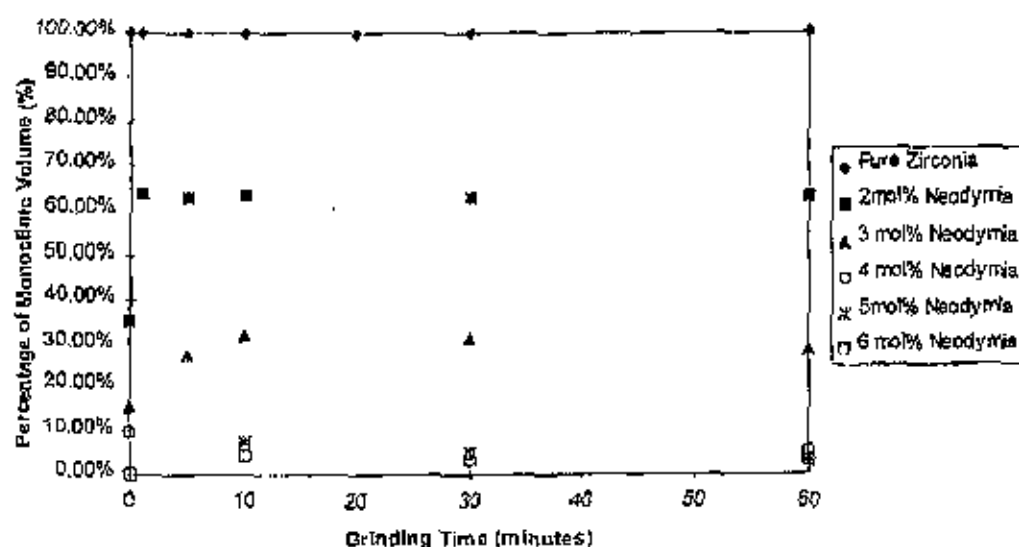


Fig. 12. Relationship between grinding time and volume percentages of monoclinic phase in the $\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ system.

longer grinding time. The monoclinic phase was increased from 15.6% to 27.6% after 5 min rigorous grinding, then saturated to about 30% with prolonged grinding time even to 60 min. Grinding did not transform the tetragonal phase in the 4, 5 and 6 mol.% Nd_2O_3 -stabilised ZrO_2 coatings. This implies that only the non-transformable tetragonal phase t' is present in the 4, 5 and 6 mol.% neodymia-stabilised zirconia coatings. The 2 mol.% neodymia-zirconia coating had approximately 48.56 mol.% t' phase and 8.07 mol.% t phase, and the 3 mol.% neodymia-zirconia coating had 77.66 mol.% t' phase and 11.96 mol.% t phase.

4. Conclusions

The phase relationships in the zirconia-neodymia binary oxide system were examined by using plasma-

spheroidised powders and plasma-sprayed coatings. The present results show that "double melting" with a DC plasma flame helps to achieve enforced solid solution of the tetragonal phase and chemical homogeneity in rapidly solidified materials, thus giving better stability to the phases in plasma-sprayed coatings. Unlike the zirconia-ceria and zirconia-samarium systems, the tetragonal phase in the coatings was stabilised up to 7 mol.% neodymia instead of 6 mol.%. Upon thermal heating and cooling, the tetragonal phase was not stable and $t \rightarrow c$ and $t' \rightarrow m$ transformations took place, respectively. Even in plasma-sprayed zirconia coatings with high content of neodymia, a large portion of the cubic phase transformed into the tetragonal phase when annealed at 1400 °C for 10 h. A large amount of monoclinic phase was formed in the samples cooled from the high annealing temperatures. The present results show that Nd^{3+}

has the highest mobility at high temperature compared with Sm^{3+} and Er^{3+} , therefore resulting in the lowest thermal stability.

Similar to the results of earlier study on the erbium-zirconia and samaria-zirconia binary systems, zirconia and neodymia formed a solid solution series throughout the composition range studied (2–10 mol.%). The changes in the lattice parameters of the tetragonal phase (a - and c -axis) are linear. The tetragonality of pure zirconia was obtained by extrapolation, and the value was 1.0199 for spheroidised powders and 1.0196 for plasma-sprayed coatings. No transformation of the tetragonal phase to monoclinic phase occurred during grinding of the plasma sprayed coatings with 4–6 mol.% neodymia. In the 2 and 3 mol.% neodymia composition, there is 48.56% and 77.66% non-transformable t' phase, respectively.

Acknowledgement

The authors would like to the support of the School of Mechanical and Production Engineering, Nanyang Technological University, Singapore in the form of research grants RP 56/92 and RG 25/96.

References

- [1] V.J. Tennery, in: *Ceramic Materials and Components for Engines*, The American Ceramic Society, OH, 1989, pp. 1430–1494.
- [2] E.P. Butler, Transformation-toughened zirconia ceramics, *Mater. Sci. Technol.* 1 (6) (1985) 417–432.
- [3] R.C. Garvie, R.H.J. Hannink, N.A. McKinnon, Partially stabilized zirconia ceramics, US Patent No. 4 279 655, 1981.
- [4] T.N. Rhys-Jones, F.C. Toriz, Thermal barrier coatings for turbine applications in aero engines, *High Temp. Technol.* 7 (2) (1989) 73–81.
- [5] D.L. Rucke, Plasma sprayed ceramic thermal barrier coatings for turbine vane platforms, *Thin Solid Films* 73 (1980) 455.
- [6] D.W. Parker, Thermal barrier coatings, *Turbomachinery Int.* 32 (6) (1991) 42–44.
- [7] R.A. Miller, J.L. Smialek, T.G. Garlick, Phase stability in plasma sprayed partially stabilized zirconia yttria, *Adv. Ceram.* 3 (1988) 241–253.
- [8] M. Shirkhanzadeh, Electrochemical fabrication of alkoxy-derived nanocrystalline zirconia coatings at room temperature, *Mater. Lett.* 16 (4) (1993) 189–193.
- [9] K.S. Pancey, S.J. Young, A.S. James, A. Matthews, Microstructural and thickness uniformity of zirconia coatings produced by r.f. ion plating, *Mater. Sci. Eng. A* 163 (2) (1993) 171–175.
- [10] M. Mennig, G. Jonschker, H. Schmidt, Sol-gel-derived thick coatings and their thermo-mechanical and optical properties, *Proc. SPIE* 1758 (1982) 125–134.
- [11] M. Chatterjee, J. Roy, A. Chatterjee, D. Ganguli, S.V. Joshi, M.P. Srivastava, Thermal barrier coatings from sol-gel derived spray-grade Y_2O_3 - ZrO_2 microspheres, *J. Mater. Sci.* 28 (10) (1993) 2803–2807.
- [12] S.N. Bunker, A.J. Armini, Adherent zirconia films by reactive ion implantation, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (2) (1993) 347–349.
- [13] R. Brandt, Thermal diffusivity measurements in plasma sprayed CaO -stabilized ZrO_2 , *High Temperatures-High Pressures* 12 (1979) 279–285.
- [14] S.C. Farmer, T.E. Mitchell, A.H. Heuer, Diffusional decomposition in c-ZrO_2 in MgO-PSZ , *Adv. Ceram.* 12 (1984) 152–163.
- [15] S.V. Joshi, M.P. Srivastava, On the thermal cycling life of plasma sprayed yttria-stabilized zirconia coating, *Surf. Coat. Technol.* 56 (2) (1993) 215–224.
- [16] S.C. Singhal, R.J. Bratton, Stability of a $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ thermal barrier coating in turbine fuel with contaminants, *Trans. ASME* 102 (1980) 770.
- [17] R.C. Garvie, R.H.J. Hannink, R.T. Pascoe, Ceramic steel?, *Nature* 258 (5537) (1975) 703–704.
- [18] A.G. Evans, A.H. Heuer, Transformation toughening in ceramics: *martensite transformations in crack tip stress fields*, *J. Am. Ceram. Soc.* 63 (5) (1981) 241–248.
- [19] R.M. McMeeking, A.G. Evans, Mechanics of transformation toughening in brittle materials, *J. Am. Ceram. Soc.* 65 (3) (1982) 242.
- [20] M. Yoshimura, Phase stability of zirconia, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 67 (12) (1988) 1950–1956.
- [21] R.C. Garvie, Zirconium dioxide and some of its binary systems, in: A.M. Alper (Ed.), *High Temperature Oxides Part II*, Academic Press, NY, 1970, p. 117.
- [22] A.H. Heuer, Alloy design in partially stabilized zirconia, *Adv. Ceram.* 3 (1981) 99–115.
- [23] M. Yoshimura, M. Yashima, T. Noma, S. Somiya, Formation of diffusionlessly transformed tetragonal phases by rapid quenching of oxides in ZrO_2 - RO_2 systems (R =rare earths), *J. Mater. Sci.* 25 (4) (1990) 2011–2016.
- [24] E.R. Andricskaya, L.M. Lopato, Influence of composition on the $t \rightarrow m$ transformation in the system ZrO_2 - Ln_2O_3 ($\text{Ln}=\text{La}$, Nd , Sm , Eu), *J. Mater. Sci.* 30 (1995) 2591–2596.
- [25] T. Noma, M. Yoshimura, S. Somiya, M. Kato, M. Shibata, H. Sato, Stability of diffusionlessly transformed tetragonal phases in rapidly quenched ZrO_2 - Y_2O_3 , *Adv. Ceram.* 24 (1988) 377–384.
- [26] M. Yashima, N. Ishizawa, T. Noma, M. Yoshimura, Stable and metastable phase relationships in the system ZrO_2 - ErO_3 , *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (3) (1991) 510–513.
- [27] M. Yashima, N. Ishizawa, T. Noma, M. Yoshimura, Phase transformation temperatures of rare-earth-doped zirconia prepared by arc melting, *J. Ceram. Soc. Jpn* 10 (8) (1993) 871–876.
- [28] S. Benjamin, in: E. Arzi, L. Schultz (Eds.), *New Materials by Mechanical Milling Techniques*, Calw-Hirsz, FRG, 1988, pp. 1–18.
- [29] J.S. Benjamin, M.J. Braxford, Dispersion strengthened Al made by mechanical alloying, *Metall. Trans. A* 8A (8) (1977) 1361–1363.
- [30] C.C. Koch, O.B. Cavin, C.G. McKamey, J.O. Scarbrough, Preparation of amorphous $\text{Ni}_{60}\text{Nd}_{40}$ by mechanical alloying, *J. Appl. Phys. Lett.* 43 (1983) 1017.
- [31] B.T. McDermott, C.C. Koch, Preparation of beta brass by mechanical alloying of elemental copper and zinc, *Scripta Metall.* 20 (1986) 669.
- [32] J.S. Benjamin, T.E. Volin, Mechanisms of mechanical alloying, *Metall. Trans. A* 5 (1974) 1929.
- [33] D. Michel, F. Faucher, E. Gaffet, L. Mazerolles, Stabilized zirconia prepared by mechanical alloying, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (11) (1993) 2984.
- [34] H. Toraya, M. Yoshimura, S. Somiya, Calibration curve for quantitative analysis of the monoclinic-tetragonal ZrO_2 system by X-ray diffraction, *J. Am. Ceram. Soc.* 67 (6) (1984) C119–C121.
- [35] K.A. Khor, J. Yang, Lattice parameters tetragonality (a/a_0) and transformability of tetragonal zirconia phase in plasma sprayed ZrO_2 - Er_2O_3 coatings, *Mater. Lett.* 31 (3,2) (1997) 23–28.
- [36] K.A. Khor, J. Yang, Plasma sprayed ZrO_2 - Sm_2O_3 coatings: lattice parameters, tetragonality (a/a_0) and transformability of tetragonal zirconia phase, *J. Mater. Sci. Lett.* 16 (12) (1997) 1002–1004.

135
7/25

D4

SEP. 8. 2009 3:25PM LNA PW 512-439-7'99
esp@cenet — Bibliographic data

NO. 9391 D^P. 23
Page 1 of 1

PLASMA SPRAY COATING OF YTTRIA-STABILIZED ZIRCONIA

Patent number: JP11335804 (A)
Publication date: 1999-12-07
Inventor(s): SAKAKIBARA NORIYUKI
Applicant(s): MITSUBISHI HEAVY IND LTD
Classification:
- International: C23C4/10; C23C4/10; (IPC1-7): C23C4/10
- european:
Application number: JP19980145962 19980627
Priority number(s): JP19980145962 19980527

Abstract of JP 11335804 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a YSZ plasma spray coating method to obtain YSZ(yttria-stabilized zirconia) sprayed coating high in adhesive strength and bending strength, furthermore low in a Young's modulus and excellent in thermal impact resistance. **SOLUTION:** This plasma spray coating method to obtain yttria-stabilized zirconia sprayed coating is the one in which, on a base metal, raw material powder is plasma-sprayed, which is obtained by mixing 5 to 20 vol.% yttria-stabilized zirconia powder made into a hollow shape which is obtd. by gas atomization into yttria-stabilized zirconia powder which is obtd. by melting and pulverizing. Moreover, on a base metal the latter yttria-stabilized zirconia powder is plasma-sprayed to have a thickness of 0.05 to 0.1 μ m, and thereafter, the former yttria-stabilized zirconia powder is plasma-sprayed.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

136
136

D4

SEP. 8. 2009 3:25PM LNAW 5'2-439-7199

NO. 038' b; P. 24

(19) 日本国特許庁 (J P) (2) 公開特許公報 (A) (11) 特許出願公開番号
特開平11-335804
(43) 公開日 平成11年(1999)12月7日

(31) Int.Cl.⁵ 識別記号 FI
C 23 C 4/10 C 23 C 4/10

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全 4 頁)

(21) 出願番号	特開平10-145982	(71) 出願人	000006208 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号
(22) 公開日	平成10年(1998)5月27日	(72) 発明者	榊原 紀幸 長崎県長崎市深堀町五丁目717番1号 三 菱重工業株式会社長崎研究所内
		(74) 代理人	弁理士 萩原 亮一 (外2名)

(54) 【発明の名称】 イットリア安定化ジルコニア被膜のプラズマ溶射法

(57) 【要約】

【課題】 密着強度、曲げ強度が大きく、しかもヤング率が低く耐熱衝撃性に優れたYSZ溶射被膜を形成することができるYSZプラズマ溶射法に関する。

【解決手段】 ①イットリア安定化ジルコニア溶融粉砕粉末に中空形状のイットリア安定化ジルコニアガス噴霧粉末を5～20体積%混合してなる原料粉末を母材にプラズマ溶射することを特徴とする密着強度、曲げ強度が大きく、しかもヤング率が低く、耐熱衝撃性に優れたイットリア安定化ジルコニア溶射被膜のプラズマ溶射法及び②イットリア安定化ジルコニア溶融粉砕粉末を母材に0.05～0.1mm厚さにプラズマ溶射した後、中空形状のイットリア安定化ジルコニアガス噴霧粉末をプラズマ溶射することを特徴とする密着強度、曲げ強度が大きく、しかもヤング率が低く耐熱衝撃性に優れたイットリア安定化ジルコニア溶射被膜のプラズマ溶射法。

(2)

特開平11-335804

【特許請求の範囲】

【請求項1】 イットリア安定化ジルコニア溶融粉碎粉末に中空形状のイットリア安定化ジルコニアガス噴霧粉末を5～20体積%混合してなる原料粉末を母材にプラズマ溶射することを特徴とする密着強度、曲げ強度が大きく、しかもヤング率が低く、耐熱衝撃性に優れたイットリア安定化ジルコニア溶射被膜のプラズマ溶射法。

【請求項2】 イットリア安定化ジルコニア溶融粉碎粉末を母材に0.05～0.1mm厚さにプラズマ溶射した後、中空形状のイットリア安定化ジルコニアガス噴霧粉末をプラズマ溶射することを特徴とする密着強度、曲げ強度が大きく、しかもヤング率が低く耐熱衝撃性に優れたイットリア安定化ジルコニア溶射被膜のプラズマ溶射法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、イットリア安定化ジルコニア（以下、YSZという）粉末を母材表面にプラズマ溶射して、密着強度、曲げ強度が大きく、ヤング率が低く耐熱衝撃性に優れたYSZ溶射被膜を形成させるプラズマ溶射法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来からYSZが既述および耐熱コーティングに利用されているが、原材料としてYSZの溶融粉碎粉末や中空形状にしたガス噴霧粉末が、それぞれ単独で用いられている。溶融粉碎粉末のみを用いてプラズマ溶射を行った場合、密着強度、曲げ強度が高いものの、ヤング率も高く耐熱衝撃性に劣る被膜しか得られない。それに対し、ガス噴霧粉末のみを用いてプラズマ溶射を行った場合、ヤング率が低く耐熱衝撃性に優れるが、密着強度の低い被膜しか得られない。後記表1に、従来の各粉末単独で用いてプラズマ溶射を行った場合の被膜のヤング率、曲げ強度、密着強度を示す。従来、被膜の特性を制御するために、溶融粉碎粉末、ガス噴霧粉末どちらの場合もプラズマガス流量や粉末供給ガス流量等のプラズマ溶射条件を調整しているが、これらの方法では例えば溶融粉碎粉末を用いた場合、ヤング率が10%低下するが、曲げ強度や密着強度も10%低下してしまうなど、最適な特性を有する被膜を得るのが難しい。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記技術水準に鑑み、密着強度、曲げ強度が大きく、しかもヤング率が低く、耐熱衝撃性に優れたYSZ溶射被膜を形成することができるYSZプラズマ溶射法を提供しようとするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は（1）YSZ溶融粉碎粉末に中空形状のYSZガス噴霧粉末を5～20体積%混合してなる原料粉末を母材にプラズマ溶射する

ヤング率が低く耐熱衝撃性に優れたYSZ溶射被膜のプラズマ溶射法（以下、第1発明という）及び（2）YSZ溶融粉碎粉末を母材に0.05～0.1mm厚さにプラズマ溶射した後、中空形状のYSZガス噴霧粉末をプラズマ溶射することを特徴とする密着強度、曲げ強度が大きく、しかもヤング率が低く耐熱衝撃性に優れたYSZ溶射被膜のプラズマ溶射法（以下、第2発明という）である。

【0005】

【発明の実施の形態】（第1発明）：YSZ溶融粉碎粉末としては、YSZを溶融し、凝固させたものを粉碎装置で一般的には10～45 μ mの粒径に粉碎したものが使用される。中空形状のYSZガス噴霧粉末としては、YSZを溶融した溶融物をガス噴霧装置で一般的には10～100 μ mの粒径にしたものが使用される。プラズマ溶射において、YSZ溶融粉碎粉末のみを用いた場合は、付着粒子間の密着性も高く緻密な被膜が形成されるが、中空形状のYSZガス噴霧粉末のみを用いた場合は、付着粒子間に隙間が多くみられ、ヤング率の低下した耐熱衝撃性の高い被膜が形成される。

【0006】そこで、第1発明ではそれぞれの粉末の上記特性を考慮して、両粉末を混合したものをプラズマ溶射の原料粉末とするものであって、YSZ溶融粉碎粉末に混合される中空形状のYSZガス噴霧粉末の量を5～20体積%としたのは後記実施例1の表1にも示したように、中空形状のYSZガス噴霧粉末の混合率が5体積%の場合、従来のYSZ溶融粉碎粉末のみと比較して、ヤング率が約10%低減でき、かつ曲げ強度、密着強度は殆ど低下せず、また混合率が20体積%の場合、ヤング率が約20%も低減できるにも拘らず、曲げ強度、密着強度は僅か約10%低下するに留まるからである。

【0007】（第2発明）YSZ溶融粉碎粉末、中空形状のYSZガス噴霧粉末並びにプラズマ溶射条件は上記と同じである。先ずプラズマ溶射されるYSZ溶融粉碎粉末の被膜厚さを0.05～0.1mmとしたのは、下記の理由による。YSZ溶融粉碎粉末の被膜厚さが大きいと、ヤング率が高くなり、耐熱衝撃性が劣化するからであり、またその厚さが小さいとYSZ溶融粉碎粉末を用いる効果が小さくなるからである。また、その次にプラズマ溶射される中空形状のうちYSZガス噴霧粉末によって形成される膜厚は一般的に0.5～1mmである。

【0008】

【実施例】以下、本発明の具体的な実施例、比較例をあげ、本発明の効果を一層明らかにする。

【0009】（例1）この例1においては、強度、密着性に優れたプラズマ溶射被膜に、耐熱衝撃性を付与するために、原料粉末はYSZ溶融粉碎粉末に中空形状のYSZのガス噴霧粉末で5～20体積%混合した粉末材料

(3)

特開平11-335804

ス噴霧粉が上記範囲外のもの、YSZ溶融粉砕粉末のみを用いたもの及び中空形状のYSZガス噴霧粉末のみを用いたものについても行った。

【0010】表1に、上記溶射材料についての実験結果を示す。特性試験はヤング率、曲げ強度及び密着強度に関して行った。ヤング率および曲げ強度測定用の溶射被膜は次のようにして得た。すなわち、一般構造用鋼（JIS SS400）板：5W×40L×5Tmmの平面上にAlを厚さ：0.5mm溶射し、その上にYSZを溶射し、その後NaOH溶液に浸し、Al層を溶かすことでYSZ被膜を構造用鋼からはなし、その被膜を各試験（ヤング率、曲げ強度）に供した。取り出した被膜を3点曲げ試験法によりヤング率および曲げ強度を測定した。測定は室温で行い、試験機のクロスヘッド移動速度は0.5mm/minである。密着強度試験はJIS H8666に準じて、試料の作製、測定を行った。YSZ被膜を有する構造用鋼をそのまま、すなわちYSZをはがすことなく、他の構造用鋼と接着剤としてエポキシ樹脂を用いて接着し、その密着強度を測定した。測定は室温で行い、引張速度は1mm/minである。このと

きの、溶射はプラズマ溶射とし、プラズマ条件はプラズマガスAr：40リットル/min+H₂：13リットル/min、プラズマアーク電流：630A、プラズマアーク電圧：79V、溶射距離：120mmとした。

【0011】この結果を表1に示す。表1より、中空形状のYSZガス噴霧粉末の混合率が5体積%の場合（第1発明例1）、従来のYSZ溶融粉砕粉末のみ（比較例3）と比較してみると、ヤング率が約10%低減でき、かつ、曲げ強度、密着強度はほとんど低下していないことが分かる。また、中空形状のYSZガス噴霧粉末が20体積%の場合（第1発明例2）、ヤング率が約20%低減でき曲げ強度、密着強度は僅かに約10%低下したに留まっていることが分かる。しかし、ガス噴霧粉末の混合率が5体積%未満の場合（比較例1）、ヤング率の低下は殆どなく、又混合率が20体積%以上の場合（比較例2）、曲げ強度、密着強度が約20%以上低下してしまい、強度に優れ耐熱衝撃性にも優れた被膜とはならない。

【0012】

【表1】

表 1

試験名	中空形状のYSZの ガス噴霧粉末混合率 (%)	曲げ強度 (kgf/mm ²)	密着強度 (kgf/mm ²)	ヤング率 (kgf/mm ²)
比較例1	3	6.5	7.9	3550
第1発明例1	5	6.4	7.8	3200
第1発明例2	20	6.1	7.2	2900
比較例2	25	5.6	6.8	2800
比較例3	0	6.6	8.0	3600
比較例4	100	3.5	5.0	1600

【0013】（例2）この例2においては、初めはYSZ溶融粉砕粉末を用いて0.05mmの厚さにプラズマ溶射し、その後、中空形状のYSZのガス噴霧粉末を用いて全被膜厚さが1mm厚さになるように、プラズマ溶射を行った。

【0014】表2に、上記方法によって得られた溶射材料についての実験結果を示す。特性試験は密着強度および熱伝導率に関して行った。密着強度試験はJIS H8666に準じて、試料の作製、測定を行った。接着剤はエポキシ樹脂であって測定は室温で行い、引張速度は1mm/minである。熱伝導率測定試験用の溶射被膜

Tmmの平面上に、1mmの厚さに形成した。被膜のみの熱伝導率を測定するため、YSZを溶射する前に、Alを厚さ0.5mm溶射し、NaOH水溶液に浸すことで、Al層を溶かし、YSZ被膜のみを取り出している。取り出した被膜を、JIS R1611に準じて、熱伝導率の測定を行った。このときの、溶射はプラズマ溶射とし、プラズマ条件はプラズマガスAr：40リットル/min+H₂：13リットル/min、プラズマアーク電流：630A、プラズマアーク電圧：79V、溶射距離120mmとした。

【0015】この結果を表2に示す。表2より、本発明

(4)

特開平11-335804

のみを用いた従来の被膜と比べて向上しており、かつ、
熱伝導率は従来法での被膜と同じ値を示している。

【0016】

【表2】

表 2

試験名	密着強度 (kgf/mm ²)	熱伝導率 [W/(m・K)]	曲げ強度 (kgf/mm ²)	ヤング率 (kgf/mm ²)
従来例	5.0	1.2	3.5	1600
第2発明例	8.0	1.2	3.7	1800

【0017】

【発明の効果】本発明によって、高い密着強度を有しか
つ断熱性にも優れた被膜の作製が可能となる。これによ

り、高温環境で使用する機器部材の使用寿命を著しく伸
ばすことができる。従って、被膜の修復コストの低減に
繋がり、産業上の効果は非常に大きなものがある。

**SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES**

2020
Bogotá, D. C., 24 de septiembre de 2009

Doctor
Emilio Ferrero
Representante **Saint Gobain Ceramics & Plastics, Inc.**

ASUNTO	Radicación	05-11645
	Trámite	002
	Evento	001
	Actuación	430
	Oficio	
	Folios	003 11122

Patente de Invención ☒ Patente de Modelo de Utilidad ☐

Vía Nacional ☐

Vía PCT (fase nacional) ☒ Cap. I ☐ Cap. II ☒

No. Sol. Internacional **PCT/US2003/024541**
Fecha de Presentación Interna. **4 de agosto de 2003**

Como resultado del examen de fondo, realizado con fundamento en el artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le comunica:

1. Documentos estudiados

1.1.	<u>Descripción:</u>	Folios: <u>51 a 58</u> Folios <u>98 a 109</u>	tal como se radicó inicialmente tal como se modificó el 9 de septiembre de 2009
1.2.	<u>Reivindicaciones:</u>	Folios <u>59 a 60</u> Folios <u>110 a 111</u>	tal como se radicó inicialmente tal como se modificó el 9 de septiembre de 2009
1.3.	<u>Dibujos:</u>	Folios <u>61 a 65</u>	tal como se radicó inicialmente
1.4.	<u>Prioridad:</u>	Fecha 13 de agosto de 2002 País Estados Unidos Número 10/217523	

2. Modificaciones (Artículo 34 D. 486 y Art. 22 Tratado PCT)

Se aceptan las modificaciones realizadas por el solicitante toda vez que no amplían el objeto inicial de la solicitud.

3. Objeto de la invención

- Título de la solicitud (folio 96) **Polvo Cerámico Globulizado con Plasma**
- Las reivindicaciones 1 a 8 de la solicitud en estudio se refieren a *un polvo de dióxido de zirconio que comprende dióxido de zirconio estabilizado químicamente uniforme, en donde el dióxido de zirconio está estabilizado al menos en un 96 % en peso en la fase cristalina tetragonal, dicho polvo está en la forma de partículas esencialmente esféricas, teniendo un tamaño de partícula de menos de 200 micrómetros, al menos el 75% de dichas partículas siendo huecas.*
- El anterior producto busca *encontrar un zirconio estabilizado adecuado para usar como recubrimiento contra la abrasión.*
- La Clasificación Internacional de Patentes (IPC) para esta solicitud es C 23 C 4/10.

4. Determinación del Estado de la Técnica

- La fecha que se ha tenido en cuenta para determinar el estado de la técnica es 13 de agosto de 2002
- Teniendo en cuenta la fecha indicada se realizó la búsqueda en el estado de la técnica de documentos relacionados con la solicitud encontrándose los siguientes documentos más relevantes:

Nº	Documento	Título	Fecha de publicación*
D1	Yugio Kyokaishi	Effects of Spray pyrolysis conditions on the character of yttria-partial stabilized zirconia powders	1987
D2	Kato Akio	Sinterability of calcia-stabilized zirconia powders prepared by spray-pyrolysis technique	1983
D3	K. A. Khor	Rapidly solidified neodymia stabilized zirconia coatings prepared by DC plasma spraying	1997
D4	US 2535526	Stabilized zirconia and method for producing same	26.12.1950
D5	US 4450184	Hollow sphere ceramic particles for abradable coatings	22.05.1984
D6	WO 0245931	Pre-alloyed stabilized zirconia powder and Improved thermal barrier coating	13.06.2002

5. Análisis de patentabilidad (Artículo 14 D. 486)

Anexados los documentos pedidos al solicitante, esta oficina los estudió junto con los exámenes emitidos en fase internacional por la autoridad de búsqueda internacional (opinión escrita) y por la autoridad de examen preliminar internacional. Al respecto esta oficina está de acuerdo con los planteamientos esgrimidos en dichos informes.

Se evidencia que el documento D1 anticipa totalmente a la presente solicitud, toda vez que contiene todos los elementos que caracterizan al zirconio de la presente solicitud. Lo mismo sucede con el documento D2. (Ver folios 33, 34, 46 y 47)

D3 enumera el método para producir el óxido de zirconio; no relaciona la electrofusión. Sin embargo, las restantes etapas si están contempladas en la anterioridad. D4 enumera un proceso para estabilizar óxido de zirconio, lo mismo que D5.

D6 relaciona un método para estabilizar óxido de zirconio con compuestos como los que se relacionan en la solicitud. Obsérvese que los pasos son en esencia los mismos sobre los que se solicita protección.

Si bien D3, D4 y D5 no contemplan todas las etapas, un técnico encuentra evidente lo hallado en la presente solicitud al combinar uno cualquiera de estos tres documentos por aparte junto con D6.

De lo anterior, se encontraría que la presente solicitud carece de los requisitos para que se le conceda el privilegio solicitado.

6. Conclusión:

Los requisitos de patentabilidad de la presente solicitud se encuentran afectados así:

Nº	Documento Nº	Reivindicaciones afectadas	Requisito que afecta
D1	Yugio Kypkaishi	1 - 4	Novedad Nivel Inventivo
D2	Kato Akio	1 - 4	Novedad Nivel Inventivo
D3	K. A. Khor	1 - 9	Nivel Inventivo
D4	US 2535526	1 - 9	Nivel Inventivo
D5	US 4450184	1 - 9	Nivel Inventivo
D6	WO 0245931	1 - 9	Novedad Nivel Inventivo

En cumplimiento del artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le indica que debe dar respuesta dentro del término de SESENTA días contados a partir de la fecha de notificación de la presente comunicación. En caso de no dar respuesta al presente requerimiento, o si a pesar de la respuesta subsistieran los impedimentos para la concesión, se denegará la patente.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única Nº 10 de 2001.


Alix Carmona Céspedes de Vergel
Jefe de División de Nuevas Creaciones

Concepto Técnico No. 3340

Examinador Técnico 202003

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista, de fecha

02 OCT. 2003

REPUBLICA DE COLOMBIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

RESOLUCION 57971

Por la cual se niega una patente de invención

Rad. PCT/05-11645

EL SUPERINTENDENTE DE INDUSTRIA Y COMERCIO
en ejercicio de sus facultades legales, en especial de las que se confirieron en el artículo
3, numeral 30 del decreto 3523 de 2009, y

CONSIDERANDO:

PRIMERO: Que la solicitud de patente de invención titulada "POLVO CERAMICO PLASMA REDONDEADO", que corresponde a la solicitud internacional PCT/US 2003/024541 de fecha 04 de agosto del 2003, fue radicada en esta Superintendencia el 09 de febrero del 2005 bajo el número 05011645 00000000, para que se dé comienzo a la fase nacional en virtud del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT).

SEGUNDO: Que efectuado el examen de forma en cuanto a los requisitos que debe llenar la solicitud y cumplidas las exigencias legales, se ordenó publicar el extracto sin que se hubieran presentado oposiciones por parte de terceros.

TERCERO: Que el artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina establece que: *"Si la oficina nacional competente encontrara que la invención no es patentable o que no cumple con alguno de los requisitos establecidos en esta Decisión para la concesión de la patente, lo notificará al solicitante. Este deberá responder a la notificación dentro del plazo de sesenta días contados a partir de la fecha de la notificación. Este plazo podrá ser prorrogado por una sola vez por un período de treinta días adicionales. (...) Si el solicitante no respondiera a la notificación dentro del plazo señalado, o si a pesar de la respuesta subsistieran los impedimentos para la concesión, la oficina nacional competente denegará la patente"*.

CUARTO: Que realizado el examen de fondo, se requirió al solicitante en los términos del artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, para que presentara respuesta a las observaciones de carácter técnico visibles a folios 140 a 142 del cuaderno administrativo, relacionadas con la patentabilidad o cumplimiento de los requisitos establecidos por esta Decisión para la concesión de la patente. Frente a dicho requerimiento no hubo pronunciamiento alguno por parte del solicitante, por lo cual es procedente negar el privilegio de patente solicitado con fundamento en lo dispuesto en el artículo 45 de la Decisión 486.

REPUBLICA DE COLOMBIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

RESOLUCION **S 797.1**

Por la cual se niega una patente de invención

Rad. PCT/05-11645

RESUELVE:

ARTICULO PRIMERO: Negar el privilegio de patente de invención para la solicitud correspondiente a "POLVO CERAMICO PLASMA REDONDEADO", que entró en fase nacional en virtud del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT).

ARTICULO SEGUNDO: Notificar personalmente el contenido de la presente resolución al doctor Emilio Ferrero, en su calidad de apoderado de Saint-Gobain Ceramics & Plastics, Inc., o a quien haga sus veces, entregándole copia de la misma, advirtiéndole que contra ella procede el recurso de reposición interpuesto ante el Superintendente de Industria y Comercio, al momento de la notificación o dentro de los 5 días hábiles siguientes a ella.

NOTIFÍQUESE Y CUMPLASE

Dada en Bogotá, D.C., a los **17 NOV. 2009**

EL SUPERINTENDENTE DE INDUSTRIA Y COMERCIO,


GUSTAVO VALBUENA QUIÑONES

Doctor
EMILIO FERRERO
Carrera 4 N° 72 - 35,
Bogotá D.C.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DETALLE DE NOTIFICACION DE PROVIDENCIA

145

¿
COMO CONTINUAR
EN LA CONSULTA**RESOLUCION 57971 de fecha 17/11/2009**

Establece Notificar a: FERRERO EMILIO
Con notificación directamente a: FERRERO EMILIO
Vinculación del Notificado al Asunto: APODERADO
Presentó Recurso: SI en Fecha 15/12/2009
Notificación: POR LISTADO = Listado No.: 205, Consecutivo No. 26766 del Año 2009 • NOTIFICAR
Fechas del Edicto (dd/mm/aaaa): FIJADO el: 26/11/2009 y DESFIJADO el: 10/12/2009
Fecha de Notificación: 10/12/2009 (dd/mm/aaaa)
Forma de Comunicar la Notificación: LOCAL
Fecha V/miento Notificación Personal: 25/11/2009 (dd/mm/aaaa)
Fecha de Ejecutoria Individual:
Despacho Comisorio:
Renuncia a Término:
Estado General de la providencia • RESOLUCION 57971 de fecha 17/11/2009 • (en fecha:2010-01-18 14:17:58.000)
Providencia Recurrida SI
Fecha de Notificación 10/12/2009 (dd/mm/aaaa) con base a datos del sistema
Fecha de Ejecutoria
Correspondencia Remitida a la(s) siguiente(s) direccion(es)
CARRERA 4A N. 72 - 35 de la ciudad de BOGOTA D.C. , Procesada en fecha 17/11/2009
Estado de Correspondencia: ENVIADO , de fecha 2009-11-18 08:00:00

← Salir