

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
**INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**
—
COURBEVOIE
—

①1 N° de publication : **3 131 295**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **21 14403**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 04 B 35/44** (2022.01), C 04 B 35/10, C 01 F 7/02,
B 01 L 3/04

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤4 support de cuisson de poudre alcaline avec revêtement de porosité contrôlée.

②2 Date de dépôt : 23.12.21.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public
de la demande : 30.06.23 Bulletin 23/26.

④5 Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 29.12.23 Bulletin 23/52.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : SAINT-GOBAIN CENTRE DE
RECHERCHES ET D'ETUDES EUROPEEN Société
par actions simplifiée — FR.

⑦2 Inventeur(s) : SAAD Hassan, ALLIMANT Alain et
BRULIN Jérôme.

⑦3 Titulaire(s) : SAINT-GOBAIN CENTRE DE
RECHERCHES ET D'ETUDES EUROPEEN Société
par actions simplifiée.

⑦4 Mandataire(s) : SAINT-GOBAIN RECHERCHE.

FR 3 131 295 - B1



Description

Titre de l'invention : support de cuisson de poudre alcaline avec revêtement de porosité contrôlée

Domaine technique

[0001] L'invention se rapporte au domaine des supports de cuisson, notamment des conteneurs, des creusets ou des gazettes, pour le traitement thermique des poudres alcalines destinées à la fabrication de batteries. Ces poudres en particulier les poudres à base de lithium utilisées pour la fabrication de cathodes composant les batteries de dernière génération.

Technique antérieure

[0002] Les besoins en batteries lithium-ion sont en constante augmentation. Un bon nombre d'entre elles comportent une partie, en général la cathode, en un oxyde comportant du lithium, notamment un oxyde d'un métal ou de plusieurs métaux de transition lithiés, en particulier LiFePO_4 (ou LPF), LiMn_2O_4 (ou LMO), ou un oxyde de lithium-nickel-cobalt-manganèse (ou NMC).

[0003] La cathode est en général fabriquée par mise en forme d'une poudre dudit oxyde d'un métal ou de plusieurs métaux de transition alcalins, en particulier lithiés.

[0004] Parmi les procédés classiques de fabrication desdites poudres, on trouve la réalisation d'un mélange d'oxydes et/ou de différents précurseurs d'oxydes, suivi d'un traitement thermique à une température supérieure à 800°C permettant de réaliser une synthèse en phase solide de l'oxyde d'un métal ou de plusieurs métaux de transition alcalins.

[0005] Lors dudit traitement thermique, le mélange est disposé dans un support de cuisson, notamment une gazette ou « sagger » en anglais. Les conditions de synthèse desdites poudres, ainsi que ledit mélange, en particulier les éléments contenant le lithium, sont particulièrement sollicitants pour le support de cuisson contenant les poudres lithiées.

[0006] Les solutions connues de creusets monolithiques par exemples tels que décrits dans la demande US2021269365A1 restent perfectibles en terme de durée de vie.

[0007] Des solutions de supports de cuisson formés par assemblage de différentes plaques, comme par exemple celles dévoilées par WO2021151917A1, permettent d'adapter et de remplacer certaines parties du conteneur les plus sollicitées mais restent complexes à mettre en œuvre.

[0008] D'autres solutions notamment de réparation ont été proposées dans la publication CN112537967A, consistant par exemple en un dépôt d'une couche par pulvérisation à froid d'une suspension dont la formulation comprend de l'alumine, du quartz, de l'oxyde de titane, du carbure de tungstène, un agent de frittage et des agents de mise en forme. CN11233482A propose également une gazette avec un revêtement fritté à

partir d'une formulation minérale de dépôt comprenant du carbure de silicium, de la magnésie, du talc et du graphite. La résistance à la corrosion de ce revêtement est cependant insuffisante.

- [0009] KR20020050390A suggère une gazette en alumine revêtue d'un dépôt de 30 à 500 μm d'épaisseur de zircono suivi d'un frittage entre 400 et 1500°C afin d'améliorer la résistance chimique du revêtement vis à vis de poudres de titanate de baryum ou de ferrites.
- [0010] KR20010045759A propose une gazette d'alumine munie d'une couche rugueuse de zircono de 30 à 1000 μm déposée par projection thermique selon un angle spécifié afin de réduire le coût de dépôt et améliorer les propriétés mécaniques du revêtement.
- [0011] Si avec cette dernière solution de revêtement obtenu par projection plasma, la résistance à la corrosion est améliorée, la performance de ces solutions reste donc insuffisante vis-à-vis de poudres de métal alcalin les plus fortement agressives.
- [0012] Il existe donc un besoin pour un support de cuisson de poudres de métal alcalin, en particulier de poudres de lithium, présentant un meilleur compromis entre les différentes exigences suivantes :
- [0013] -stabilité du revêtement du support de cuisson en service afin d'éliminer toute possibilité de contamination de la poudre à cuire ;
- [0014] -facilité de nettoyage après évacuation de la poudre traitée thermiquement et avant réutilisation pour cuire de nouvelles poudres alcalines ;
- [0015] -résistance aux contraintes thermiques en service (fissurations dues au choc et au cyclage thermique en particulier).

Exposé de l'invention

- [0016] L'invention a pour but de proposer des supports de cuisson permettant de répondre, au moins partiellement, à ce besoin notamment des conteneurs sous forme de creuset ou de gazette réutilisables facilement, très résistants à la corrosion par les métaux alcalins et en particulier par le lithium et fortement résistants aux chocs et au cyclage thermiques.
- [0017] A cet effet, l'invention a pour objet un support de cuisson d'une poudre comprenant un alcalin, en particulier Li, susceptible d'être utilisé pour le traitement thermique d'une charge comprenant une poudre alcaline destinée à la fabrication de batteries, comprenant un corps céramique poreux formant une cavité ou un contenant pour ladite poudre, dans lequel ledit corps céramique est revêtu sur au moins une partie de sa surface interne d'un revêtement céramique, dans lequel :
- [0018] a) ledit corps poreux présente, tels que mesurés par porosimétrie au mercure et en volume, une porosité ouverte comprise entre 10 et 40%, et un diamètre équivalent de pores compris entre 0,5 et 25 micromètres ; de préférence la porosité ouverte dudit

corps poreux est comprise entre 10 et 30%, de préférence encore est comprise entre 10% et 20% ;

[0019] b) ledit revêtement présente les caractéristiques suivantes :

[0020] - il comprend, et de préférence est constitué par, une couche comprenant un composé choisi parmi l'alumine, un aluminat de lithium comprenant en outre éventuellement du silicium, en particulier LiAlO_2 , $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, $\text{Li}_3\text{AlSiO}_5$, $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$, LiAlSiO_4 , une spinelle alumine/magnésie, la zircone, de préférence stabilisée, l'hafnie, l'yttrine. De préférence ledit composé est choisi parmi l'alumine, un aluminat de lithium comprenant en outre éventuellement du silicium, en particulier LiAlO_2 , $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, $\text{Li}_3\text{AlSiO}_5$, $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$, LiAlSiO_4 , une spinelle alumine/magnésie.

[0021] - son épaisseur moyenne est comprise entre 50 et 500 micromètres; de préférence entre 100 et 300 micromètres ;

[0022] - sa porosité totale est inférieure à 15%, en volume ; de préférence inférieure à 12%, de préférence inférieure à 10% en volume ;

[0023] - sa fraction volumique de pores de diamètre supérieur ou égal à 2 micromètres est inférieure à 2,5% ; de préférence inférieure à 2,2%, de préférence inférieure à 2%.

[0024] Selon des modes de réalisations préférés de la présente invention, qui peuvent être le cas échéant combinés entre eux :

- [0025] – le diamètre médian d_{50} de pores dudit revêtement céramique est compris entre 0,1 micromètres et 1,5 micromètres. De préférence le diamètre médian d_{50} de pores dudit revêtement céramique est supérieur à 0,5 micromètres et/ou inférieur à 1 micromètres ;
- le diamètre d_{90} de pores dudit revêtement céramique est inférieur à 2,5 micromètres.
- la taille médiane de grains dudit revêtement céramique est comprise entre 5 et 100 micromètres. De préférence ladite taille est supérieure à 10 micromètres et/ou inférieure à 70 micromètres, de préférence inférieure à 50 micromètres, de préférence inférieure à 30 micromètres ;
- la teneur massique dudit revêtement céramique en oxydes alcalins hormis LiO est inférieure à 0,5%. En particulier, la teneur massique dudit revêtement céramique en Na_2O est de préférence inférieure à 0,5%, de préférence est inférieure à 0,2%, de préférence est inférieure à 0,1% ;
- la teneur massique dudit revêtement céramique en SiO_2 est inférieure 0,5%, de préférence est inférieure à 0,2% ; de manière plus préférée est inférieure à 0,1% ;
- la composition chimique dudit revêtement céramique en oxydes métalliques Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO ou CuO susceptibles de réagir avec les poudres d'alcalins est telle que la teneur massique dudit revêtement en la somme des oxydes Cr_2

$O_3+ZnO+Fe_2O_3+CuO$ est inférieure à 0,5%. En particulier, la teneur massique dudit revêtement céramique en Fe_2O_3 est inférieure 0,5%, de préférence est inférieure à 0,2% ;

- la teneur massique dudit revêtement céramique en autres oxydes que Al_2O_3 , MgO , LiO , Y_2O_3 , ZrO_2 , HfO_2 est inférieure 1%, de préférence est inférieure à 0,5% ; de préférence encore est inférieure à 0,2% ;
- la teneur massique dudit revêtement céramique en Al_2O_3 est supérieure à 98%, de préférence supérieure à 98,5%, de préférence supérieure à 99,0%, de préférence encore supérieure à 99,5% ;
- ledit corps céramique poreux comprend de l'alumine, de la zircone, de la magnésie, de la mullite, de la cordiérite, du carbure et/ou du nitrure ou de l'oxynitrure de silicium, du nitrure de bore, du carbure de bore ou du disiliciure de molybdène. De préférence ledit corps céramique poreux comprend de l'alumine, de la zircone, de la magnésie, de la mullite, de la cordiérite, du carbure et/ou du nitrure ou de l'oxynitrure de silicium ;
- ledit corps céramique poreux comprend et de préférence est constitué d'un composite à matrice céramique. De préférence la matrice céramique comprend, de l'alumine, de la zircone, de la magnésie, de la mullite, de la cordiérite, du carbure et/ou du nitrure ou de l'oxynitrure de silicium, dont le $SiAlON$ et Si_2ON_2 , du nitrure de bore (BN), du carbure de bore (B_4C), ou du disiliciure de molybdène ($MoSi_2$). De préférence ladite matrice comprend de l'alumine, de la zircone, de la magnésie, de la mullite, de la cordiérite, du carbure et/ou du nitrure ou de l'oxynitrure de silicium. Le Composite à Matrice Céramique comprend de préférence des fibres d'alumine et/ou de mullite et/ou de SiC et/ou de carbone ;
- la teneur massique dudit corps céramique poreux en la somme des oxydes $ZrO_2+Al_2O_3+SiO_2+MgO$ est supérieure à 95%, de préférence supérieure à 98%, de préférence supérieure à 99% ;
- l'épaisseur de paroi dudit corps céramique poreux est de préférence compris entre 3 et 30 mm, de préférence est compris entre 5 et 15 mm.

[0026] Comme explicité plus en détail dans la suite du texte, un support de cuisson avec un corps céramique poreux muni d'un revêtement de porosité contrôlée selon l'invention résout le problème technique précédent en ce qu'il présente une excellente résistance à la corrosion et une très faible adhésion avec les métaux alcalins, en particulier le lithium, tout en restant adhérent au support malgré les contraintes thermomécaniques, ce qui lui confère une durée de vie améliorée.

[0027] Selon d'autres caractéristiques additionnelles optionnelles et avantageuses dudit support de cuisson et en particulier de son **revêtement céramique**, qui peuvent être

combinées entre elles le cas échéant :

- [0028] -le diamètre maximal de pores (D_{100}) dudit revêtement céramique est inférieur à 7 micromètres.
- [0029] -le diamètre médian de pores (D_{50}) dudit revêtement céramique est compris entre 0,5 et 5 micromètres ;
- [0030] -la taille médiane de grains dudit revêtement céramique mesurée par analyse d'image prises sur des sections polies observées au microscope électronique à balayage est comprise entre 10 et 100 micromètres, de préférence supérieure ou égale à 20 micromètres et/ou inférieure à 70 micromètres ;
- [0031] -l'épaisseur dudit revêtement céramique est inférieure à 500 micromètres, de préférence inférieure à 400 micromètres, de préférence inférieure à 300 micromètres et/ou supérieure à 50 micromètres, de préférence supérieure à 100 micromètres.
- [0032] - la composition chimique dudit revêtement céramique en oxydes métalliques Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO ou CuO susceptibles de réagir avec les poudres d'alcalins est telle que la teneur massique dudit revêtement en la somme des oxydes $Cr_2O_3+ZnO+CuO$ est inférieure à 0,5%.
- [0033] -le matériau constituant ledit revêtement céramique est de préférence essentiellement de l'alumine ;
- [0034] -ledit revêtement est obtenu par projection thermique.
- [0035] -ledit revêtement est constitué de deux couches, de préférence ce composition chimique similaire, c'est-à-dire que l'écart de composition chimique est inférieur à 5%.
- [0036] Selon d'autres caractéristiques additionnelles optionnelles et avantageuses **dudit corps céramique poreux** dudit support de cuisson qui peuvent être combinées entre le cas échéant:
- [0037] -ledit corps céramique poreux sous forme monolithique est particulièrement bien adapté à une utilisation dans un procédé automatisé de chargement et déchargement respectivement avant et après traitement thermique de la poudre alcaline ;
- [0038] -ledit corps céramique poreux est de préférence revêtu sur au moins 50% ou 60%, notamment 80% ou 90%, voire sur la totalité de sa surface interne du revêtement tel que défini précédemment.
- [0039] -ledit corps céramique comprend normalement un fond et des parois ;
- [0040] -ledit corps céramique ne comprend pas ou peu de silice libre, c'est-à-dire de la silice (SiO_2) non combinée à un autre oxyde à la différence par exemple sous forme de mullite ou de cordiérite ;
- [0041] -la teneur massique dudit corps céramique poreux en oxydes alcalins, est inférieure 1%. En particulier celle en Na_2O est inférieure à 0,5% ;
- [0042] -la teneur massique dudit corps céramique poreux en oxydes alcalino-terreux, est inférieure 1%. En particulier celle en K_2O ou CaO est inférieure à 0,5%;

- [0043] - la composition chimique dudit corps céramique poreux en chaque oxyde métallique susceptible de réagir avec les poudres d'alcalins est telle la teneur massique de chacun des oxydes suivants Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO ou CuO , est inférieure à 1%. Afin d'augmenter la performance du matériau constituant le corps céramique La teneur du corps céramique en chacun de ces oxydes est de préférence inférieure à 0,5% en masse ;
- [0044] -le diamètre médian de pores dudit corps céramique poreux mesuré par porosimétrie au mercure est compris entre 0,1 à 10 μm ;
- [0045] -ledit corps céramique poreux possède de préférence un volume d'au moins 1 dm^3 , notamment 2 voire plus de 3 dm^3 .
- [0046] L'invention a aussi pour objet un procédé de fabrication d'un support de cuisson selon l'invention, dans lequel on forme le revêtement par projection thermique en déposant une plusieurs couches superposées de particules en fusion qui sont ensuite solidifiées par refroidissement. Parmi les techniques connues de l'homme du métier : la projection flamme et projection plasma (plasma spraying) sont préférées.
- [0047] En particulier, selon le procédé de fabrication du support de l'invention tel que décrit précédemment, le corps céramique poreux est revêtu dudit revêtement par projection thermique, les particules céramiques utilisées pour la projection présentant une teneur massique en la somme des oxydes $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{LiO} + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$ supérieure à 99,9%.
- [0048] Selon un mode de réalisation possible, le diamètre médian de la population desdites particules est compris entre 10 et 50 micromètres, de préférence supérieur à 10 micromètres et/ou inférieur ou égal à 40 micromètres. De préférence le ratio $(D_{90} - D_{10}) / D_{10}$ de diamètre équivalent des particules est inférieur à 3, de préférence inférieur à 2.
- [0049] Le corps en céramique poreux, de préférence une gazette ou un creuset, est obtenu par les techniques classiques connues de l'homme du métier.
- [0050] Selon un mode possible, le corps en céramique poreux est réalisé en matériau Alundum® AN199B commercialisé par Saint-Gobain Performance Ceramics & Refractories. Selon un autre mode le matériau du corps céramique poreux est du SiC à liaison Si_3N_4 typiquement obtenu par frittage réactif, par exemple en un matériau de Ndurance® commercialisé par Saint-Gobain Performance Ceramics & Refractories. Le corps céramique poreux peut être obtenu par exemple par frittage réactif de mélanges ou de suspensions contenant du silicium et/ou de la poudre de nitrure de silicium, techniques notamment décrites dans les demandes WO2007/148986, WO2004/016835 ou encore WO2012/084832.
- [0051] Le revêtement selon l'invention peut être obtenu par projection thermique consistant en une fusion au moins partielle de particules qui sont projetées sur le corps céramique poreux. Le mélange de particules est de préférence très pauvre en impuretés tel que les teneurs en oxydes SiO_2 , Na_2O et Fe_2O_3 en particulier sont très faibles. En particulier

une teneur massique en la somme des oxydes $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MgO}+\text{LiO}+\text{Y}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2+\text{HfO}_2$ est supérieure à 99,9% est particulièrement avantageuse pour un meilleur contrôle de la phase de solidification-recristallisation après projection des particules fondues sur le corps céramique poreux.

- [0052] Une teneur massique de la population de particules à projeter dont la teneur massique en la somme des oxydes $\text{SiO}_2+\text{Na}_2\text{O}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ est de préférence inférieure à 0,05%. Ceci permet avantageusement de maîtriser les joints de grains et d'assurer une parfaite cohésion du revêtement.
- [0053] De préférence, le diamètre médian de la population de particules à projeter est compris entre 20 et 40 micromètres. Une telle gamme est particulièrement adaptée pour obtenir la taille de grains du revêtement selon l'invention présentant les meilleures performances.
- [0054] Selon un mode possible, le procédé de dépôt du revêtement consiste en une projection thermique par flamme consistant à projeter des particules à partir d'un cordon passant devant la flamme d'un pistolet au sein duquel est produit un mélange gazeux d'acétylène et d'oxygène de manière à fondre au moins partiellement les particules céramiques du cordon. Typiquement un cordon de type Alumina Supra Flexicord® fourni par Saint-Gobain coating Solution est particulièrement adapté étant donné le diamètre des particules d'alumine du cordon (diamètre médian de la population de particules de 10 à 15 micromètres) et la pureté très élevée des grains d'alumine (>99,9% Al_2O_3). Un pistolet flamme de type Master Jet® est particulièrement adapté à ce type de projection.
- [0055] Selon un autre mode possible le dépôt du revêtement consiste en une projection plasma, par exemple à l'aide d'une torche Proplasma® semblable à celle représentée sur la [Fig.1] de EP2407012B1 alimentée avec une poudre céramique.
- [0056] Quel que soit le procédé de projection employé, le substrat formé par le corps céramique poreux est préchauffé à une température comprise entre 200 et 400°C, de préférence sous air et à la pression atmosphérique. La projection se fait avec l'axe de l'outil de projection thermique normal à la surface en effectuant des translations et des créneaux avec recouvrement.
- [0057] Le corps céramique poreux revêtu est ensuite placé dans un four entre 200 et 400°C de préférence sous air et soumis à une descente contrôlée en température inférieure à 200°C/h.
- [0058] Selon un mode possible plusieurs dépôts peuvent être effectués mais de préférence le corps céramique poreux après dépôt d'une première couche est stabilisé en température dans un four entre 200 et 400°C avant le dépôt d'une deuxième couche.
- [0059] L'invention concerne également l'utilisation d'un support de cuisson selon l'invention telle que précédemment décrit pour le traitement thermique des poudres

d'un métal alcalin, en particulier comprenant du lithium, destinées à la fabrication de batteries.

Brève description des figures

- [0060] L'invention sera mieux comprise à la lecture des exemples non-limitatifs qui suivent, illustrés par les figures 1 à 3.
- [0061] Les figures 1 à 3 représentent en coupe un corps céramique poreux 1 avec son revêtement 2, respectivement pour les exemples 1 à 3.

Définition

- [0062] – Dans un souci de clarté, on utilise les formules chimiques des oxydes simples correspondants, même s'ils ne sont pas effectivement présents, pour désigner les teneurs de ces oxydes dans une composition. Par exemple, « SiO_2 » ou « Al_2O_3 » désignent les teneurs de ces oxydes dans ladite composition et les expressions « silice » et « alumine » sont utilisés pour désigner des phases de ces oxydes effectivement présentes et constituées de SiO_2 et Al_2O_3 , respectivement.
- [0063] Les oxydes sont typiquement déterminés par analyse de fluorescence X ou par ICP selon les teneurs mesurées.
- [0064] – Sauf mention contraire, toutes les teneurs en oxydes sont des pourcentages massiques sur la base des oxydes. Une teneur massique d'un oxyde d'un élément métallique se rapporte à la teneur totale de cet élément exprimée sous la forme de l'oxyde le plus stable, selon la convention habituelle de l'industrie.
- HfO_2 n'est pas chimiquement dissociable de ZrO_2 quand HfO_2 n'est pas ajouté volontairement. Cet oxyde étant toujours naturellement présent dans les sources de zirconium à des teneurs massiques généralement inférieures à 5%, généralement inférieures à 2%. Symétriquement lors d'un ajout volontaire d' HfO_2 il peut y avoir des impuretés inévitables d'oxyde de zirconium. Par souci de clarté, on peut désigner indifféremment la teneur totale en oxyde de zirconium et en traces d'oxyde d'hafnium par « ZrO_2 » ou par « $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$ » et réciproquement pour « HfO_2 ».
- La somme de teneurs d'oxydes n'implique pas la présence de tous ces oxydes.
- [0065] – Un « sialon », SiAlON , est un composé d'oxynitride d'au moins les éléments Si, Al et N, en particulier d'un composé respectant l'une des formules suivantes :
- [0066] – -SixAlyOuv , dans laquelle :
- [0067] – x est supérieur ou égal à 0
- y est supérieur ou égal à 0
- u est supérieur à 0

- v est supérieur à 0
 - $x+y > 0$
- [0068] - $\text{Me}_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{(m+n)}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$, avec $0 \leq x \leq 2$, Me un cation choisi parmi les cations de lanthanides, Fe, Y, Ca, Li et leurs mélanges, $0 \leq m \leq 12$, $0 \leq n \leq 12$ et $0 < n+m \leq 12$, généralement appelés « α' -SiAlON » ou « SiAlON- α' ».
- [0069] - Par « Composite à Matrice Céramique », ou « CMC », on entend classiquement un produit composé de fibres céramiques liées rigidement entre elles par une matrice céramique.
- Par « céramique », on entend un produit qui n'est ni métallique, ni organique. Dans le cadre de la présente invention, un verre d'oxydes et le carbone sont considérés comme des produits céramiques.
 - Par « revêtement », on entend une ou plusieurs couches de matériau(x). Au moins une desdites couches, notamment la couche comprenant un composé choisi parmi l'alumine, l'aluminate de lithium, un spinelle alumine/magnésie, la zircone, de préférence stabilisée par exemple par l'yttrium, l'hafnie, l'yttrine. Cette couche peut être le résultat de la réaction du corps céramique et du dépôt par projection thermique des particules à la surface dudit corps céramique.
 - Sauf indication contraire, le terme « pores » fait référence à l'ensemble des pores.
 - La porosité et la taille des pores du corps céramique peuvent être déterminées à l'aide d'un porosimètre au mercure en application de la loi de Washburn mentionnée dans la norme ISO 15901-1.2005 part 1. A partir d'un échantillon de forme cubique d'environ 1 cm³, un porosimètre à mercure permet d'établir une distribution de tailles des pores en volume, c'est-à-dire de déterminer, pour chaque taille de pore, un volume occupé par les pores présentant cette taille.
 - La taille ou le diamètre équivalent (appelé par la suite parfois diamètre par souci de simplification) des pores ou des grains du revêtement ou la taille des grains du corps céramique poreux sont déterminés par analyse d'image de coupes transversales observées au microscope électronique à balayage avec un grossissement au moins égal à 1000, de préférence égal à 2000. L'aire et le diamètre équivalent de chacun des grains ou des pores sont obtenus à partir des clichés par des techniques classiques d'analyse d'images, de préférence après une binarisation ou segmentation de l'image visant à en augmenter le contraste. On déduit ainsi une distribution de diamètres équivalents de grains en pourcentage (en nombre) ou de pores en pourcentage (en volume), dont on extrait le diamètre médian de grains ou de pores correspondant au percentile

D_{50} . On peut en outre déterminer à partir de cette distribution les percentiles D_{10} et D_{90} ou D_{100} de la population de diamètre équivalent de grains (ou de pores) qui sont les diamètres équivalent de grains (ou de pores) correspondant respectivement aux pourcentages de 10% et 90% ou 100% sur la courbe cumulée de distribution de diamètre équivalent de grains en nombre (ou de pores en volume) classées par ordre croissant obtenue par analyse d'image de ladite coupe de revêtement ou de corps céramique poreux. Par intégration de la courbe de distribution de pores en volume on peut déduire le volume de pores ou porosité totale du revêtement ou du corps céramique poreux. A partir d'une telle distribution volumique cumulée de pores, il est aussi possible de calculer une fraction volumique de pores supérieure ou égale à une taille de pores prédéterminée, en particulier la fraction volumique de pores de diamètre supérieur ou égal à 2 micromètres dans ledit revêtement.

[0070] « comporter » ou « comprendre » doivent être interprétés de manière non limitative, dans le sens ou d'autres éléments que ceux indiqués peuvent être présents.

Exemples

[0071] Les exemples suivants sont fournis à des fins d'illustration et ne limitent pas la portée de l'invention.

[0072] Des gazettes de section carrée hors-tout de dimensions 200*200*100 mm³ et d'épaisseur de paroi de 10mm en un matériau Alundum® AN199B commercialisé par Saint-Gobain Performance Ceramics & Refractories ont été approvisionnées. La porosité ouverte du matériau, mesurée selon les techniques de porosimétrie mercure précédemment décrites, est d'environ 16% (en volume) et son diamètre de pores médian est de l'ordre de 5 micromètres.

[0073] Selon un premier exemple (exemple 1 comparatif) une première série de dix gazettes a été préchauffée à une température de 300°C dans un four avant d'être revêtue sur sa surface intérieure (coté et fond) d'un revêtement d'alumine par projection thermique à l'aide d'un pistolet flamme de type Master Jet® alimenté par un cordon d'alumine Flexicord Pure Alumina ® de référence 982101147000 fourni par Saint-Gobain Coating solutions. Les gazettes sont placées dans un four à 300°C soumis à une descente contrôlée en température à 100°C/h.

[0074] Selon un deuxième exemple (exemple 2 selon l'invention), à la différence de l'exemple précédent, sur une deuxième série de dix gazettes la couche est déposée à l'aide d'un pistolet flamme de type Master Jet® alimenté par un cordon d'alumine Flexicord Alumina Supra ® de référence 98210 1347000 fourni par Saint-Gobain Coating solutions. Les gazettes sont placées dans un four à 300°C soumis à une descente contrôlée en température à 100°C/h.

[0075] Selon un troisième exemple (exemple 3 selon l'invention) une série de dix gazettes

est revêtue sur sa surface intérieure (coté et fond) d'un revêtement d'alumine par projection thermique à l'aide d'une torche Proplasma® semblable à celle représentée sur la [Fig.1] de EP2407012B1 de WO2014/083544 alimentée avec une poudre d'alumine. Le substrat formé par la gazette a été préchauffé à une température de 300°C. La projection plasma se fait avec l'axe de l'outil de projection thermique normal à la surface en effectuant des translations et des créneaux avec recouvrement. Le refroidissement des gazettes revêtues après projection plasma du revêtement est libre.

[0076] Selon un quatrième exemple (exemple 4 selon l'invention) sur une série de dix gazettes est déposée une couche intermédiaire de manière similaire à l'exemple 1 puis une deuxième couche est déposée par projection plasma de manière similaire à l'exemple 3. Le refroidissement des gazettes revêtues après projection plasma du revêtement est libre.

[0077] **Méthodes de caractérisation et tests de performance :**

[0078] L'épaisseur moyenne de l'ensemble du revêtement a été déterminée par observation au microscope électronique à balayage.

[0079] La taille des grains et des pores constituant le revêtement comprend la succession des étapes suivantes, classique dans le domaine :

[0080] - Une série de 5 clichés en MEB est prise du support selon une coupe transversale (c'est-à-dire dans toute l'épaisseur d'une paroi). Pour plus de netteté, les clichés sont effectués sur une section polie du matériau. L'acquisition de l'image est effectuée sur une longueur cumulée de revêtement au moins égal à 1,5 cm, afin d'obtenir des valeurs représentatives de l'ensemble de l'échantillon.

[0081] - Les clichés sont soumis à des techniques de binarisation, bien connues dans les techniques de traitement de l'image, pour augmenter le contraste du contour des grains ou des pores.

[0082] - Pour chaque grain ou chaque pore une mesure de son aire est réalisée. Un diamètre équivalent de pores ou de grain est déterminé(e), correspondant au diamètre d'un disque parfait de même aire que celui mesuré pour ledit grain ou ledit pore (cette opération pouvant éventuellement être réalisée à l'aide d'un logiciel dédié notamment Visilog® commercialisé par Noesis).

[0083] Une distribution de taille de grains ou de pores est ainsi obtenue selon une courbe classique de répartition et une taille médiane des grains ou de pores constituant le revêtement sont ainsi déterminés, cette taille médiane correspondant respectivement au diamètre équivalent divisant ladite distribution en une première population ne comportant que des grains de diamètre équivalent supérieur ou égal à cette taille médiane et une deuxième population comportant que des grains ou de pores de diamètre équivalent inférieur à cette taille médiane ou ce diamètre médian. De même il

est possible de calculer la fraction volumique de pores de taille inférieure ou égale à 2 micromètres.

- [0084] Sur l'exemple 4, les mesures (taille médiane de grains, porosité, diamètre de pores) ont été effectuées par analyse d'images de l'ensemble des deux couches constituant le revêtement.
- [0085] La résistance à la corrosion du revêtement par le lithium a été évaluée pour chaque exemple par la méthode suivante : Une poudre d'hydroxyde de lithium de pureté >99,9% massique de LiOH a été placée dans une gazette munie du revêtement. L'ensemble est ensuite placé dans un four électrique sous vide à une température de 900°C maintenue pendant 8 heures (montée à 900°C à une vitesse égale à 500°C/h, descente naturelle à température ambiante par inertie thermique du four. Après 5 cycles, on observe la présence d'une pénétration de Lithium par analyse d'image selon la même méthode que pour l'épaisseur moyenne de revêtement :
- [0086] -la résistance est excellente s'il n'y a aucune trace de pénétration de lithium au-delà de 20 micromètres de profondeur dans l'épaisseur du revêtement ;
- [0087] - la résistance est considérée comme bonne pour une profondeur de pénétration entre 20 et inférieure 30 micromètres ;
- [0088] -la résistance est considérée comme moyenne pour une profondeur de pénétration supérieure à 30 et inférieure à 50 micromètres ;
- [0089] -la résistance est considérée comme médiocre pour une profondeur de pénétration supérieure à 50 micromètres ;
- [0090] La résistance au choc thermique de la gazette a été déterminée selon la méthode suivante : Un échantillon de cinq gazette préalablement séchés à 110°C est placé dans un four chauffé ensuite jusqu'à 900°C selon une rampe de 250°C/h. Le four est alors maintenu à cette température pendant une heure. Chaque gazette est ensuite retirée rapidement du four pour subir une trempe à l'air ambiant (20°C) pendant 20 minutes. L'opération se poursuit ainsi jusqu'à effectuer dix cycles. Chaque gazette est ensuite analysée pour observation externe et interne de la microstructure, en particulier du revêtement. Une observation à l'œil nu permet d'identifier facilement l'apparition de fissures externes.
- [0091] Les conditions de dépôt sont précisées dans le tableau 1 qui suit.

[0092] [Tableaux1]

Exemples	dépôt pistolet flamme	dépôt pistolet flamme	dépôt torche plasma
Cordon d'alimentation	Pure Alumina	Alumina supra	
Composition minérale massique (%) du cordon	Al ₂ O ₃ : 99,7% autres : 0,3%	Al ₂ O ₃ : 99,9% Fe ₂ O ₃ : 0,02% SiO ₂ : 0,02% Na ₂ O : 0,01% autres :0,05%	-
Taille norme FEPA	F320 (D50 = 30µm)	F500 (D50= 13 µm)	
Vitesse alimentation cordon (cm/min)	40	40	-
Diamètre cordon (mm)	4,75	4,75	-
Débit d'acétylène (hauteur de bille / bars)	HB75 à 1,2bar	HB75 à 1,2bar	-
Débit d'oxygène (hauteur de bille / bars)	HB65 à 4bar	HB65 à 4bar	-
Pression d'air (bars)	4,5	4,0	-
Buses à gaz/ air du pistolet Masterjet®	3769/2941	3769/2952	-
Distance de projection (mm)	120	80	-
Vitesse linéaire déplacement pistolet (mm /s)	300	300	-
pas d'avance (mm)	3	3	-
Nb de passes	5	25	-
Caractéristiques cathode	-	-	ProPlasma, Tungstène dopée au lanthane
Caractéristiques anode	-	-	ProPlasma « Std » Matériau Cuivre avec

			insert tungstène Diamètre : 6,5 mm
Diamètre médian poudre alumine (μm)	-	-	40 μm
Composition chimique massique (%) de la poudre injectée	-	-	Al ₂ O ₃ : 99,9% Fe ₂ O ₃ : 0.02% SiO ₂ : 0.02% Na ₂ O : 0.01% autres : 0,05%
Débit d'injection de la poudre (g/min)	-	-	30
Angle d'injection % l'axe X de la torche	-	-	90
Distance radiale injecteur - axe pistolet (mm)	-	-	7
Diamètre de l'injecteur (mm)	-	-	1,8
Débit du gaz porteur (l/min)	-	-	Argon / 4,5
Tension (V)	-	-	69
Intensité de l'arc de plasma (A)	-	-	600
Débit du gaz primaire (l/min)	-	-	40 (Argon)
Débit de gaz plasmagène (l/min)	-	-	13 (Hydrogène)

[0093] La composition et la morphologie finales ainsi que les propriétés de revêtement sont reportées dans le tableau 2 qui suit.

[0094] [Tableaux2]

	Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3	Exemple 4
	comparatif	invention	invention	invention
Caractéristiques du procédé d'obtention du revêtement				
1er dépôt	dépôt flamme Pure Alumina	dépôt flamme Alumina supra	dépôt plasma	dépôt flamme Pure Alumina
2eme dépôt	Non	Non	Non	dépôt plasma
Caractéristiques du revêtement par analyse d'image				
Épaisseur moyenne (μm)	150	230	130	280
Taille médiane de grains	23	10	25	24
Porosité totale (%)	8,3	14,3	8,1	8,2
Fraction volumique de pores $\geq 2\mu\text{m}$ en %	2,7	1,4	1,4	2,0
D_{50} : diamètre médian équivalent de pores (μm)	1,0	0,8	0,7	Non mesuré
D_{90} (μm) équivalent de pores	4,3	2,0	2,3	Non mesuré
D_{100} : diamètre équivalent maximal de pores (μm)	8,0	5,1	3,0	5,5
Tests de performance de la gazette avec son revêtement				
Aspect après dépôt	Pas de fissure	Pas de fissure	Pas de fissure	Pas de fissure
Résistance au choc thermique	très bonne	bonne	bonne	très bonne
Résistance à la corrosion LiOH	médiocre	bonne	excellente	excellente

[0095] Les exemples selon l'invention dont le revêtement présente une fraction volumique de pores supérieure ou égale à 2 micromètres inférieure à 2,5%, tel que mesurée par analyse d'image, montrent un aspect satisfaisant après dépôt, une bonne résistance au choc thermique et à la corrosion, à la différence de l'exemple 1 comparatif. Les exemples selon l'invention présentent peu d'adhérence après cuisson si bien que les

gazettes sont facilement nettoyables par soufflage ou raclage sans détérioration notable du revêtement après 5 tests de corrosion au lithium. L'exemple 4 montre qu'en cas de superposition de dépôts la performance du support final revêtu dépend encore du critère distinctif cité précédemment.

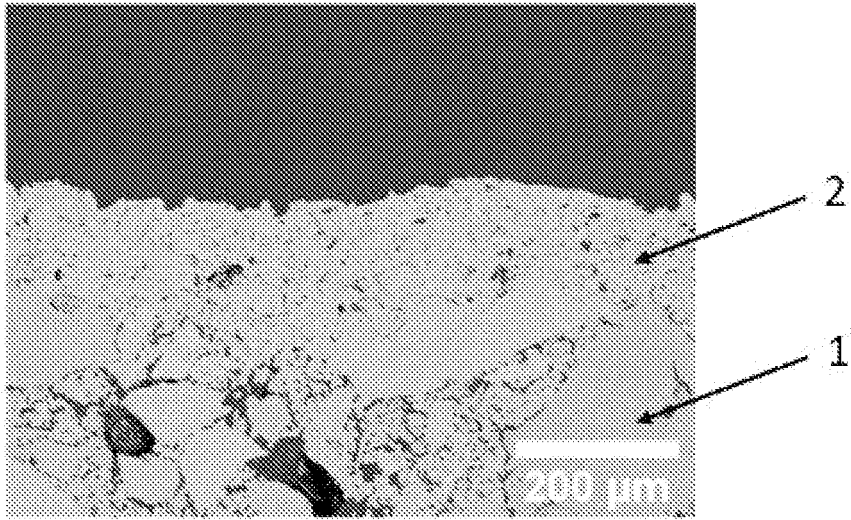
[0096] Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation décrits et représentés.

Revendications

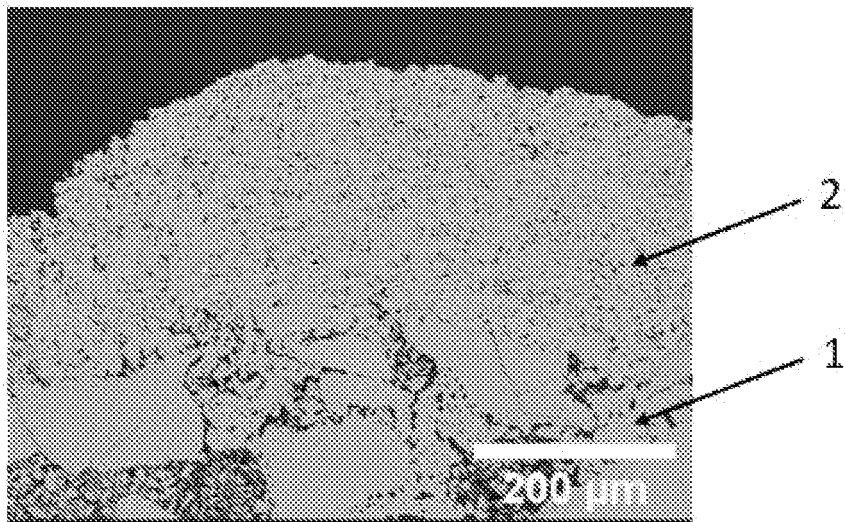
- [Revendication 1] Support de cuisson d'une poudre comprenant un alcalin, en particulier Li, comprenant un corps céramique poreux formant une cavité ou un contenant pour ladite poudre, dans lequel ledit corps céramique est revêtu sur au moins une partie de sa surface interne d'un revêtement céramique, dans lequel :
- a) ledit corps céramique poreux présente une porosité ouverte comprise entre 10 et 40%, et un diamètre équivalent de pores compris entre 0,5 et 25 micromètres, tels que mesurés par porosimétrie au mercure et en volume;
- b) ledit revêtement présente les caractéristiques suivantes :
- il comprend, et de préférence est constitué par, une couche comprenant un composé choisi parmi l'alumine, un aluminat de lithium comprenant en outre éventuellement du silicium, en particulier LiAlO_2 , $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, $\text{Li}_3\text{AlSiO}_5$, $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$, LiAlSiO_4 , une spinelle alumine/magnésie, la zircone, de préférence stabilisée, l'hafnie, l'yttrine ;
 - son épaisseur moyenne est comprise entre 50 et 500 micromètres;
 - sa porosité totale est inférieure à 15%, en volume;
 - sa fraction volumique de pores de diamètre supérieur ou égal à 2 micromètres est inférieure à 2,5%.
- [Revendication 2] Support selon la revendication précédente, dans lequel le diamètre médian d_{50} de pores dudit revêtement céramique est compris entre 0,1 micromètres et 1,5 micromètres.
- [Revendication 3] Support selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le diamètre d_{90} de pores dudit revêtement céramique est inférieur à 2,5 micromètres.
- [Revendication 4] Support selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la taille médiane de grains dudit revêtement céramique est comprise entre 5 et 100 micromètres.
- [Revendication 5] Support selon l'une des revendications précédentes, la teneur massique dudit revêtement céramique en oxydes alcalins hormis LiO est inférieure 0,5%.
- [Revendication 6] Support selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la teneur massique dudit revêtement céramique en SiO_2 est inférieure 0,5%.
- [Revendication 7] Support selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la teneur massique dudit revêtement en la somme des oxydes $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CuO}$ est inférieure à 0,5%.

- [Revendication 8] Support selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la teneur massique dudit revêtement céramique en autres oxydes que Al_2O_3 , MgO , LiO , Y_2O_3 , ZrO_2 , HfO_2 est inférieure 1%.
- [Revendication 9] Support selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la teneur massique dudit revêtement céramique en Al_2O_3 est supérieure à 98%.
- [Revendication 10] Support selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ledit corps céramique poreux comprend de l'alumine, de la zircone, de la magnésie, de la mullite, de la cordiérite, du carbure et/ou du nitrure ou de l'oxynitrure de silicium, du nitrure de bore, du carbure de bore ou du disiliciure de molybdène.
- [Revendication 11] Support selon l'une des revendications précédentes, dans lequel ledit corps céramique poreux comprend, de préférence est constitué par, un composite à matrice céramique.
- [Revendication 12] Support selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la teneur massique dudit corps céramique poreux en la somme des oxydes $\text{ZrO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{MgO}$ est supérieure à 95%.
- [Revendication 13] Support selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'épaisseur de paroi dudit corps céramique poreux est de préférence compris entre 3 et 30 mm.
- [Revendication 14] Procédé de fabrication d'un support selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le corps céramique poreux est revêtu dudit revêtement par projection thermique, dans lequel les particules céramiques utilisées pour la projection présentent une teneur massique en la somme des oxydes $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{LiO} + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$ supérieure à 99,9%.
- [Revendication 15] Procédé de fabrication d'un support selon la revendication précédente, dans lequel le diamètre médian de la population desdites particules est compris entre 10 et 50 micromètres.
- [Revendication 16] Utilisation d'un support de cuisson selon la revendication 1 à 13 pour le traitement thermique des poudres d'un métal alcalin, en particulier comprenant du lithium, destinées à la fabrication de batteries.

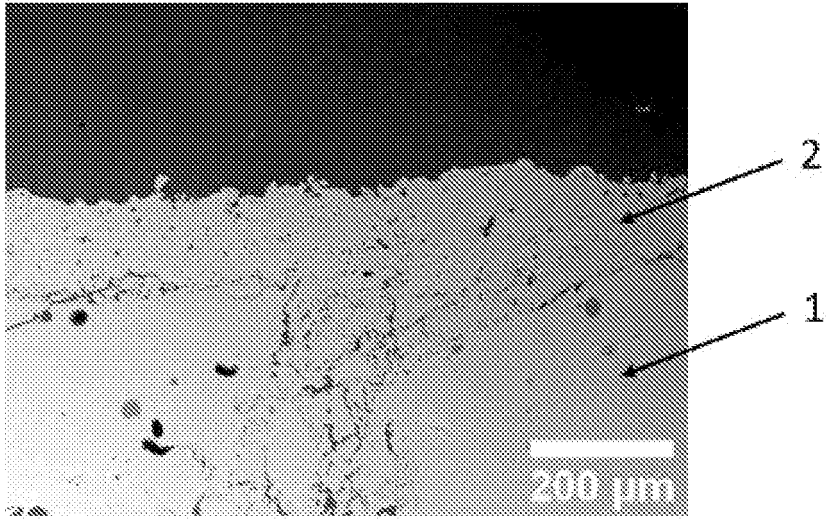
[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]



RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

NEANT

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

CN 108 302 942 A (ZHU XINGYU; LI JUNXIU)
20 juillet 2018 (2018-07-20)

CN 104 987 094 A (UNIV WUHAN TECH)
21 octobre 2015 (2015-10-21)

US 6 057 030 A (MANO TOSHIMASA [JP])
2 mai 2000 (2000-05-02)

FR 2 997 419 A1 (SAINT GOBAIN CT
RECHERCHES [FR]) 2 mai 2014 (2014-05-02)

KIM JONG HWAN ET AL: "INTERACTION STUDIES
OF CERAMIC VACUUM PLASMA SPRAYING FOR THE
MELTING CRUCIBLE MATERIALS",
NUCLEAR ENGINEERING AND TECHNOLOGY,
vol. 45, no. 5, octobre 2013 (2013-10),
pages 683-688, XP055944820,
KP
ISSN: 1738-5733, DOI:
10.5516/NET.07.2013.012

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT