

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2025-501107
(P2025-501107A)

(43)公表日 令和7年1月17日(2025.1.17)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
C 2 3 C 4/11 (2016.01)	C 2 3 C 4/11	4 G 0 1 9
C 0 4 B 38/00 (2006.01)	C 0 4 B 38/00	3 0 3 Z 4 K 0 3 1
C 0 4 B 35/111 (2006.01)	C 0 4 B 35/111	
C 0 4 B 41/87 (2006.01)	C 0 4 B 41/87	K

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全20頁)

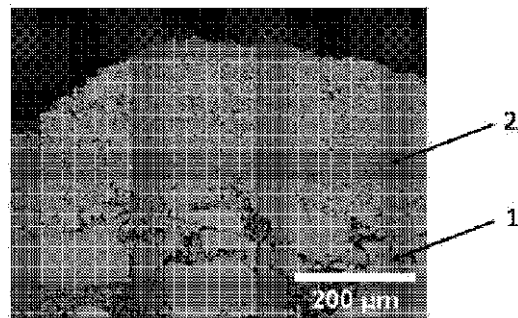
(21)出願番号	特願2024-537908(P2024-537908)	(71)出願人	310009890
(86)(22)出願日	令和4年12月23日(2022.12.23)		サン - ゴバン サントル ドゥ ルシエル
(85)翻訳文提出日	令和6年8月20日(2024.8.20)		シェ エ デトゥードゥ ユーロペン
(86)国際出願番号	PCT/FR2022/052495		フランス国, 9 2 4 0 0 クールブボワ
(87)国際公開番号	WO2023/118767		, プラス ドゥ リリス 1 2 , トゥール
(87)国際公開日	令和5年6月29日(2023.6.29)		サン - ゴバン
(31)優先権主張番号	2114403	(74)代理人	100099759
(32)優先日	令和3年12月23日(2021.12.23)		弁理士 青木 篤
(33)優先権主張国・地域又は機関	フランス(FR)	(74)代理人	100123582
			弁理士 三橋 真二
(81)指定国・地域	AP(BW,CV,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV	(74)代理人	100123593
	最終頁に続く		弁理士 関根 宣夫
		(74)代理人	100208225
			弁理士 青木 修二郎
		(74)代理人	100217179
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 制御された多孔率のコーティングを有するアルカリ粉末キルン物品

(57)【要約】

アルカリ、特にLiを含む粉末のためのキルン物品であって、前記粉末のための空洞又は容器を形成する多孔質セラミック体を有し、上記多孔質セラミック体が、10～40%の開多孔率、及び0.5～25μmの等価孔径を有し、その内側表面の少なくとも一部上で、セラミックコーティングによってコーティングされており、前記コーティングが、アルミナ、随意にケイ素を含む、リチウムアルミネート、マグネシア - アルミナスピネル、ジルコニア、好ましくは安定化されたもの、ハフニア、イットリアから選択される化合物を含み；50～500μmの平均厚さを有し；全多孔率が15体積%未満であり、2μm以上の直径の細孔の体積率が、2.5%未満である、キルン物品。

【選択図】図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルカリ金属、特にLiを含む粉末のためのキルン物品であって、前記粉末のための空洞又は容器を形成する多孔質セラミック体を有し、前記セラミック体が、その内側表面の少なくとも一部上で、セラミックコーティングによってコーティングされており、ここで：

(a) 前記多孔質セラミック体が、水銀及び体積ポロシメトリーによって測定して、10～40%の開多孔率、及び0.5～25µmの等価孔径を有し；

(b) 前記コーティングが、以下の特徴：

- アルミナ、随意にケイ素を含む、リチウムアルミネート、特にLiAlO₂、LiAlSi₂O₆、Li₃AlSiO₅、LiAlSi₄O₁₀、LiAlSiO₄、マグネシア-アルミナスピネル、ジルコニア、好ましくは安定化されたもの、ハフニア、イットリアから選択される化合物を含む層を含み、好ましくはこの層からなること；
 - その平均厚さが、50～500µmであること；
 - その全多孔率が、15体積%未満であること；
 - その2µm以上の直径を有する細孔の体積率が、2.5%未満であること、
- を有する、キルン物品。

【請求項 2】

前記セラミックコーティングの細孔径の中央値d₅₀が、0.1µm～5µmである、請求項1に記載のキルン物品。

【請求項 3】

前記セラミックコーティングの細孔径d₉₀が、2.5µm未満である、請求項1又は2に記載のキルン物品。

【請求項 4】

前記セラミックコーティングの粒の粒サイズの中央値が、5～100µmである、請求項1～3のいずれか一項に記載のキルン物品。

【請求項 5】

前記セラミックコーティング中のLi₂Oを除くアルカリ金属酸化物の質量含有量が、0.5%未満である、請求項1～4のいずれか一項に記載のキルン物品。

【請求項 6】

前記セラミックコーティング中のSiO₂の質量含有量が、0.5%未満である、請求項1～5のいずれか一項に記載のキルン物品。

【請求項 7】

前記コーティング中の酸化物Cr₂O₃+ZnO+Fe₂O₃+CuOの合計の質量含有量が、0.5%未満である、請求項1～6のいずれか一項に記載のキルン物品。

【請求項 8】

前記セラミックコーティング中のAl₂O₃、MgO、Li₂O、Y₂O₃、ZrO₂、HfO₂以外の酸化物の質量含有量が、1%未満である、請求項1～7のいずれか一項に記載のキルン物品。

【請求項 9】

前記セラミックコーティング中のAl₂O₃の質量含有量が、98%超である、請求項1～8のいずれか一項に記載のキルン物品。

【請求項 10】

前記多孔質セラミック体が、アルミナ、ジルコニア、マグネシア、ムライト、コージェライト、炭化物、及び/又は酸窒化ケイ素若しくは酸窒化ケイ素、窒化ホウ素、炭化ホウ素、又は二ケイ化モリブデンを含む、請求項1～9のいずれか一項に記載のキルン物品。

【請求項 11】

前記多孔質セラミック体が、セラミックマトリックス複合体を含み、好ましくはセラミックマトリックス複合体からなる、請求項1～10のいずれか一項に記載のキルン物品。

【請求項 12】

10

20

30

40

50

前記多孔質セラミック体中の酸化物 $ZrO_2 + Al_2O_3 + SiO_2 + MgO$ の合計の質量含有量が、95%超である、請求項1～11のいずれか一項に記載のキルン物品。

【請求項13】

前記多孔質セラミック体の壁厚が、3～30mmである、請求項1～12のいずれか一項に記載のキルン物品。

【請求項14】

請求項1～13のいずれか一項に記載のキルン物品の製造方法であって、前記多孔質セラミック体が、溶射によって前記コーティングでコーティングされ、溶射に用いられるセラミック粒子が、99.9%超の、 $Al_2O_3 + MgO + Li_2O + Y_2O_3 + ZrO_2 + HfO_2$ の酸化物の合計の質量含有量を有する、方法。

10

【請求項15】

前記粒子の集団の直径の中央値が、10～50μmである、請求項14に記載のキルン物品の製造方法。

【請求項16】

電池の製造を意図されるアルカリ金属、特にリチウムを含むアルカリ金属の粉末の熱処理のための、請求項1～13のいずれか一項に記載のキルン物品の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電池製造用のアルカリ粉末を熱処理するための、キルン物品、特に容器、坩堝、又はサガー（匣鉢）の分野に関する。これらの粉末は、特に、最新世代の電池を作り出す正極の製造に用いられる、リチウムに基づく粉末である。

20

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン電池の必要性は、常に高まっている。それらの大部分は、リチウムを含む酸化物、特に金属の酸化物又は複数のリチウム化遷移金属の酸化物、特に $LiFePO_4$ （若しくはLPF）、 $LiMn_2O_4$ （若しくはLMO）、又はリチウム-ニッケル-コバルト-マンガン（若しくはNMC）酸化物でできている部分、一般的にはカソードを含む。

【0003】

30

カソードは、一般的には、金属又は複数のアルカリ遷移金属の、特にリチウム化されたものの、上記酸化物の粉末を成形することによって製造される。

【0004】

上記粉末を製造するための従来の方法のうち、酸化物の混合物及び/又は様々な酸化物前駆体の混合物の製造、次いで800超の温度での熱処理が、金属の酸化物又は複数のリチウム化遷移金属の酸化物の固相合成を実行することを可能にする。

【0005】

上記熱処理の際、混合物は、キルン物品内、特にサガー内に入れられる。上記粉末、及び上記混合物、特にリチウムを含む要素を、合成するための条件は、リチウム化粉末を含むキルン物品にとって特に要求の多いものである。

40

【0006】

例えば米国特許出願公開第2021/269365号明細書に記載されているようなモノリシック坩堝の既知の解決策は、その耐用期間の点で不完全なままである。

【0007】

例えば国際公開第2021/151917号などによって開示されているような、様々なプレートを集わせることによって形成される、キルン物品の解決策は、最も応力がかかる容器の特定の部分を適合させかつ交換することを可能にするが、実施するのは依然として複雑である。

【0008】

他の解決策、特に補修解決策が、中国特許出願公開第112537967号明細書で提

50

案され、例えば、アルミナ、石英、酸化チタン、炭化タングステン、焼結剤、及び成形剤を含む配合の懸濁液をコールドスプレーすることによって層を堆積させることなどからなる。中国特許出願公開第111233482号明細書も、炭化ケイ素、マグネシア、タルク、及びグラファイトを含む堆積無機物の配合からの焼結コーティングを有する、サガーを提案している。しかしながら、このコーティングの耐腐食性は不十分である。

【0009】

韓国公開特許第2002-0050390号公報は、30～500 μ mのジルコニアの堆積物でコーティングされ、次いで400～1500 で焼結される、アルミナサガーを提案し、それによって、フェライト又はチタン酸バリウム粉末に対するコーティングの耐薬品性を改善する。

10

【0010】

韓国公開特許第2001-0045759号公報は、溶射によって特定の角度で堆積された30～1000 μ mのジルコニアの粗層を提供される、アルミナサガーを提供し、それによって、堆積コストを低減し、コーティングの機械的特性を改善する。

【0011】

したがって、プラズマ溶射によって得られるこの後者のコーティング溶液では、耐腐食性は改善されるが、これらの溶液の性能は、最も攻撃性の高いアルカリ金属粉末に対しては不十分なままである。

【0012】

したがって、アルカリ金属粉末、特にリチウム粉末用のキルン物品であって、以下の様々な要件間の比較的良い妥協点を有するキルン物品が必要とされている：

20

- 焼成される粉末の汚染の可能性を排除するための、運転中のキルン物品のコーティングの安定性；
- 熱処理された粉末を排出した後、新しいアルカリ粉末を焼成するために再利用する前に、清浄化することの容易性；
- 運転中の熱応力に対する耐性（特に、熱衝撃及び熱サイクルによるクラック）。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明の目的は、少なくとも部分的に、この必要性に対処することを可能にするキルン物品を提案することであり、特に、坩堝の形態又はサガーの形態の容器であって、容易に再利用することができ、アルカリ金属による、特にリチウムによる腐食に対して高度に耐性があり、熱衝撃及びサイクルに対して高度に耐性がある、容器を提案することである。

30

【課題を解決するための手段】

【0014】

この目的のために、本発明は、アルカリ金属、特にLiを含む粉末用のキルン物品に関し、これは、電池の製造を意図されるアルカリ粉末を含む充填剤の熱処理に用いられることができ、上記粉末のための空洞又は容器を形成する多孔質セラミック体を有し、上記セラミック体は、その内側表面の少なくとも一部分上で、セラミックコーティングによっ

40

(a) 上記多孔質体は、水銀及び体積ポロシメトリーにより測定して、10～40%の開多孔率、及び0.1～25 μ m、好ましくは0.5～25 μ mの細孔の等価直径又はメジアン径を有し；好ましくは、上記多孔質体の開多孔率が、10～30%、より好ましくは10～20%であり；

(b) 上記コーティングは以下の特徴を有する：

- それは、アルミナ、随意にケイ素を含む、リチウムアルミネート、特にLiAlO₂、LiAlSi₂O₆、Li₃AlSiO₅、LiAlSi₄O₁₀、LiAlSiO₄、マグネシア-アルミナスピネル、ジルコニア、好ましくは安定化されたもの、ハフニア、イットリアから選択される化合物を含む層を含み、好ましくはこの層からなる。好ま

50

しくは、上記化合物は、アルミナ、随意にケイ素を含むリチウムアルミネート、特に LiAlO_2 、 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Li}_3\text{AlSiO}_5$ 、 $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ 、 LiAlSiO_4 、マグネシア - アルミナスピネルから選択される。

- その平均厚さは、 $50 \sim 500 \mu\text{m}$ ；好ましくは $100 \sim 300 \mu\text{m}$ である；

- その全多孔率は、 15 体積%未満、好ましくは 12 体積%未満、好ましくは 10 体積%未満である；

- $2 \mu\text{m}$ 以上の直径を有する細孔のその体積率は、 2.5 %未満；好ましくは 2.2 %未満、好ましくは 2 %未満である。

【0015】

適切な場合に互いに組み合わせられうる、本発明の好ましい実施形態によれば、下記である： 10

- 上記セラミックコーティングの孔径の中央値 d_{50} は、 $0.1 \sim 1.5 \mu\text{m}$ である。好ましくは、上記セラミックコーティングの孔径の中央値 d_{50} は、 $0.5 \mu\text{m}$ 超、かつ/又は $1 \mu\text{m}$ 未満である；

- 上記材料の孔径 d_{90} は、 $2.5 \mu\text{m}$ 未満である。

- 上記セラミックコーティングの粒サイズの中央値は、 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ である。好ましくは、上記サイズは、 $10 \mu\text{m}$ 超かつ/又は $70 \mu\text{m}$ 未満、好ましくは $50 \mu\text{m}$ 未満、好ましくは $30 \mu\text{m}$ 未満である；

- 上記セラミックコーティング中の Li_2O を除くアルカリ金属酸化物の質量含有量は、 0.5 %未満である。特に、上記セラミックコーティング中の Na_2O 及び/又は K_2O の質量含有量は、好ましくは 0.5 %未満、より好ましくは 0.2 %未満、好ましくは 0.1 %未満である； 20

- 上記セラミックコーティング中の SiO_2 の質量含有量は、 0.5 %未満、好ましくは 0.2 %未満；より好ましくは 0.1 %未満である；

- 上記セラミックコーティングの、アルカリ粉末と反応可能な金属酸化物 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 ZnO 、又は CuO での化学組成は、上記コーティングの、酸化物 $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CuO}$ の合計での質量含有量が、 0.5 %未満であるようなものである。特に、上記セラミックコーティング中の Fe_2O_3 の質量含有量は、 0.5 %未満、好ましくは 0.2 %未満である；

- 上記セラミックコーティング中の Al_2O_3 、 MgO 、 Li_2O 、 Y_2O_3 、 ZrO_2 、 HfO_2 以外の酸化物の質量含有量は、 1 %未満であり、好ましくは 0.5 %未満であり、さらにより好ましくは 0.2 %未満である； 30

- 上記セラミックコーティング中の Al_2O_3 の質量含有量は、 98 %超、好ましくは 98.5 %超、より好ましくは 99.0 %超、さらにより好ましくは 99.5 %超である；

- 上記多孔質セラミック体は、アルミナ、ジルコニア、マグネシア、ムライト、コージェライト、炭化物、及び/又は酸窒化ケイ素若しくは酸窒化ケイ素、窒化ホウ素、炭化ホウ素、又はニケイ化モリブデンを含む。好ましくは、上記多孔質セラミック体は、アルミナ、ジルコニア、マグネシア、ムライト、コージェライト、炭化物、及び/又は酸窒化ケイ素もしくは酸窒化ケイ素を含む；

- 上記多孔質セラミック体は、セラミックマトリックス複合物を含み、好ましくはセラミックマトリックス複合物からなる。好ましくは、上記セラミックマトリックスは、アルミナ、ジルコニア、マグネシア、ムライト、コージェライト、炭化物、及び/又は窒化ケイ素もしくは酸窒化ケイ素を含み、 SiAlON 及び Si_2ON_2 、窒化ホウ素 (BN)、炭化ホウ素 (B_4C)、又はニケイ化モリブデン (MoSi_2) を含む。好ましくは、上記マトリックスは、アルミナ、ジルコニア、マグネシア、ムライト、コージェライト、炭化物、及び/又は酸窒化ケイ素若しくは酸窒化ケイ素を含み；セラミックマトリックス複合物は、好ましくは、アルミナ及び/又はムライト及び/又は SiC 及び/又は炭素の繊維を含む； 40

- 上記多孔質セラミック体中の酸化物 $\text{ZrO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{MgO}$ の合計の質量含有量は、 95 %超、好ましくは 98 %超、より好ましくは 99 %超である； 50

- 上記多孔質セラミック体の壁厚は、好ましくは3～30mm、より好ましくは5～15mmである。

【0016】

本文の残りの部分でより詳細に説明するように、本発明による制御された多孔率のコーティングを提供される、多孔質セラミック体を有するキルン物品は、コーティングが優れた耐腐食性、アルカリ金属、特にリチウムとの非常に低い付着性を有しつつ、熱機械的応力があるにもかかわらず物品に付着したままであり、これによってその耐用期間が改善されるという点で、上記技術的課題を解決する。

【0017】

必要な場合に互いに組み合わせられうる、上記キルン物品の、特にそのセラミックコーティングの、他の随意かつ有利な追加的特徴によれば、下記である： 10

- 上記セラミックコーティングの最大孔径 (D_{100}) は、7 μm 未満である。
- 上記セラミックコーティングの孔径の中央値 D_{50} は、0.1～5 μm 、特に0.5～5 μm 、より好ましくは0.5～1.5 μm である；
- 走査型電子顕微鏡で観察された研磨断面上の画像分析によって測定された、上記セラミックコーティングの粒サイズの中央値は、10～100 μm 、好ましくは20 μm 以上、かつ/又は70 μm 未満、さらに好ましくは20 μm ～50 μm である；
- 上記セラミックコーティングの厚さは、500 μm 未満、好ましくは400 μm 未満、好ましくは300 μm 未満、かつ/又は50 μm 超、好ましくは100 μm 超である；
- 上記セラミックコーティングを構成する材料は、好ましくは本質的にアルミナである；
- 上記コーティングは、溶射によって得られる、
- 上記コーティングは、2つの層、好ましくは化学組成が類似している2つの層、すなわち化学組成の差がその構成元素に対して5%未満である2つの層からなる；

【0018】

適切な場合に組み合わせられうる、上記キルン物品の上記多孔質セラミック体の、他の随意かつ有利な追加的特徴によれば、下記である：

- モノリシック形態である上記多孔質セラミック体は、アルカリ粉末の熱処理の前後において、それぞれ自動化された搬出入プロセスでの使用に特に良好に適している； 30
- 上記多孔質セラミック体は、好ましくは、その内側表面のうち、少なくとも50%若しくは60%、特に80%若しくは90%、又はさらには全体が、上記で定義したようなコーティングで、コーティングされている；
- 上記セラミック体は、通常、底部及び壁部を有する；
- 上記セラミック体は、遊離シリカ、すなわち、他の酸化物と結合していないシリカ (SiO_2) をほとんど又は全く含まず、例えばムライト又はコージェライトなどの形態である；
- 上記多孔質セラミック体中のアルカリ金属酸化物の質量含有量が、1%未満である。特に、 Na_2O の含有量は、0.5%未満である；
- 上記多孔質セラミック体中のアルカリ土類酸化物の質量含有量が、1%未満である。特に、 K_2O 又は CaO の含有量は、0.5%未満である； 40
- アルカリ粉末と反応可能な各金属酸化物でできている上記多孔質セラミック体の化学組成は、下記の各酸化物 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 ZnO 、又は CuO のそれぞれの質量含有量が1%未満であるようなものである。セラミック体を構成する材料の性能を向上させるために、セラミック体中のこれらの酸化物のそれぞれの含有量は、好ましくは0.5質量%未満である；
- 水銀ポロシメトリーにより測定される上記多孔質セラミック体の孔径の中央値は、0.1～10 μm である；
- 上記多孔質セラミック体は、好ましくは少なくとも1 dm^3 、特に2 dm^3 の体積又は3 dm^3 超の体積を有する。 50

【0019】

本発明はまた、本発明によるキルン物品の製造方法に関し、コーティングは、溶融粒子の複数の重ね合わされた層を堆積させることによって溶射によって形成され、これらは、後に冷却によって固化される。当業者に公知の技術の中では、火炎溶射及びプラズマ溶射が好ましい。

【0020】

特に、上述の本発明の物品の製造方法によれば、多孔質セラミック体は、溶射によって上記コーティングでコーティングされ、スプレーに用いられるセラミック粒子は、99.9%超の酸化物 $Al_2O_3 + MgO + Li_2O + Y_2O_3 + ZrO_2 + HfO_2$ の合計の質量含有量を有する。

10

【0021】

ありうる一実施形態によれば、上記粒子の集団のメジアン径は、10~50 μm であり、好ましくは10 μm 超かつ/又は40 μm 以下である。好ましくは、粒子の直径の比 $(D_{90} - D_{10}) / D_{10}$ は、3未満、好ましくは2未満である。

【0022】

多孔質セラミック体、好ましくはサガー又は坩堝は、当業者に公知の従来技術によって得られる。

【0023】

ありうる一実施形態によれば、多孔質セラミック体は、Saint-Gobain Performance Ceramics & Refractoriesによって販売されている材料Alundum(登録商標)AN199Bなどでできている。別の実施形態によれば、多孔質セラミック体の材料は、典型的には反応性焼結によって得られる、 Si_3N_4 結合SiCであり、例えば、Saint-Gobain Performance Ceramics & Refractoriesによって販売されているN-durance(登録商標)材料などでできている。多孔質セラミック体は、例えば、ケイ素及び/又は窒化ケイ素粉末を含有する混合物又は懸濁液から作られるプリフォームの反応性焼結などによって得られうるし、特に、国際公開第2007/148986号、国際公開第2004/016835号、又は国際公開第2012/084832号に記載されている技術によって得られうる。

20

【0024】

本発明によるコーティングは、多孔質セラミック体上にスプレーされる粒子の少なくとも部分的な溶融からなる溶射によって得られうる。粒子の混合物は、好ましくは不純物が非常に少なく、それによって、 SiO_2 、 Na_2O 、 K_2O 、 Cr_2O_3 、 ZnO 、 CuO 、及び Fe_2O_3 の含有量が特に非常に少ない。特に、酸化物 $Al_2O_3 + MgO + Li_2O + Y_2O_3 + ZrO_2 + HfO_2$ の合計の質量含有量が99.9%超であることは、溶融粒子を多孔質セラミック体上にスプレーした後の凝固-再結晶相を比較的良好に制御するために、特に有利である。

30

【0025】

スプレー粒子の集団の質量含有量は、 $SiO_2 + Na_2O + Fe_2O_3$ 酸化物の合計の質量含有量が好ましくは0.05%未満であるようなものである。これによって、有利には、粒界を制御し、コーティングの完全な凝集力を確保することが可能になる。

40

【0026】

好ましくは、スプレーされる粒子の集団のメジアン径は、20~40 μm である。このような範囲は、最良の性能を有する本発明によるコーティングの粒のサイズを得るのに特に適している。

【0027】

ありうる一態様によれば、コーティングを堆積させるための方法は、アセチレン及び酸素のガス状混合物が中で生成される、スプレーガンからの火炎の前を通過するコードからの粒子をスプレーすることからなる、火炎による溶射からなり、それによって、コードのセラミック粒子を少なくとも部分的に溶融させる。典型的には、Saint-Gobai

50

n Coating Solutionsによって供給されるAlumina Supra Flexicordタイプのコードが、コードのアルミナ粒子の直径（粒子の集団の中央径は10～15 μm ）及びアルミナ粒子の非常に高い純度（99.9%超の Al_2O_3 ）から、特に適している。Master Jet（登録商標）タイプのフレームガンは、この種のスプレーに特に適している。

【0028】

別のありうる実施形態によれば、コーティングの堆積は、プラズマ溶射からなり、例えば、セラミック粉末、例えば純度が99%超でありかつメジアン径が10～100 μm であるアルミナ粉末を供給された、欧州特許第2407012号明細書の図1に示すものと同様のプロプラズマトーチを用いるものなどからなる。

10

【0029】

用いられるスプレー方法にかかわらず、多孔質セラミック体によって形成される基材は、好ましくは大気中かつ大気圧で、200～400の温度まで予熱される。スプレーは、溶射ツールの軸が表面に対して垂直な状態で行われ、オーバーラップを伴う移動及びクレンレーションを行う。

【0030】

次いで、コーティングされた多孔質セラミック体は、200～400のオープン内に入れられ、好ましくは空気中に置かれ、200/h未満の制御された温度降下に供される。

【0031】

ありうる一実施形態によれば、数回の堆積を実行しうるが、好ましくは、第一の層の堆積後の多孔質セラミック体は、第二の層の堆積前に200～400の炉内で温度安定化される。

20

【0032】

本発明はまた、電池の製造を意図された、アルカリ金属の粉末、特にリチウムを含む粉末の熱処理のための、上述の本発明によるキルン物品の使用に関する。

【0033】

本発明は、図1～図3によって示される、以下の非限定的な実施例に照らしてより良く理解されるであろう。

【図面の簡単な説明】

30

【0034】

【図1】図1は、例1について、コーティング2を有する多孔質セラミック体1の断面を示す。

【図1】図2は、例2について、コーティング2を有する多孔質セラミック体1の断面を示す。

【図1】図3は、例3について、コーティング2を有する多孔質セラミック体1の断面を示す。

【発明を実施するための形態】

【0035】

定義

40

【0036】

- 明確にするために、対応する単純な酸化物の化学式が、たとえそれらが実際に存在していなくても、組成物中のこれらの酸化物の含有レベルを指定するために用いられる。例えば、「 SiO_2 」又は「 Al_2O_3 」は、上記組成物中のこれらの酸化物の含有量を示し、「シリカ」及び「アルミナ」の表現は、これらの酸化物の相が実際に存在しかつそれぞれ SiO_2 及び Al_2O_3 からなることを示すために用いられる。

【0037】

酸化物は、典型的には、測定された含有量に応じて蛍光X線分析又はICP蛍光分析によって決定される。

- 特に言及しない限り、酸化物の含有量はすべて、酸化物に基づいた質量百分率であ

50

る。金属元素の酸化物の質量含有量は、業界の慣例に従い、最も安定な酸化物の形で表されるこの元素の総含有量に関する。

- HfO_2 が意図的に添加されない場合、 HfO_2 は、 ZrO_2 から化学的に分離可能ではない。それは、なぜなら、この酸化物は、ジルコニア源中に、一般的には 5% 未満、一般的には 2% 未満の質量含有量で常に天然に存在するからである。対称的に、 HfO_2 を意図的に添加する場合、酸化ジルコニウムの不可避的不純物が存在しうる。明確にするために、酸化ジルコニウムの合計含有量及び微量の酸化ハフニウムの合計含有量を、「 ZrO_2 」又は「 $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$ 」と互換的に表記してよく、「 HfO_2 」の場合はその逆である。

- 酸化物の含有量の合計は、これらすべての酸化物の存在を意味するものではない。 10

- 「サイアロン」、 SiAlON は、少なくとも Si 、 Al 、及び N の元素の酸窒化物の化合物であり、特に以下の式の 1 つに準拠する化合物である：

- $\text{Si}_x\text{Al}_y\text{O}_u\text{N}_v$ 、ここで：

- x は 0 以上であり、

- y は 0 以上であり、

- u は 0 超であり、

- v は 0 超であり、

- $x + y > 0$ であり、

- $\text{Me}_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{(m+n)}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ 、ここで $0 < x < 2$ であり、 Me は、ランタニド、 Fe 、 Y 、 Ca 、 Li カチオン、及びそれらの混合物から選択されるカチオンであり、 $0 < m < 12$ であり、 $0 < n < 12$ であり、かつ $0 < n + m < 12$ であり、一般的には「 SiAlON 」又は「 SiAlON-Me 」と呼ばれる。 20

- 「セラミックマトリックス複合物 (Ceramic Matrix Composite)」又は「CMC」は、従来、セラミックマトリックスによって一緒に強固に結合している、セラミック繊維から構成される物品を意味すると理解される。

- 「セラミック」とは、金属性でも有機物でもない物品を意味すると理解される。本発明の文脈では、酸化物ガラス及び炭素が、セラミック物品とみなされる。

- 「コーティング」とは、1 つ又は複数の材料の 1 つ又は複数の層を意味すると理解される。上記層の少なくとも 1 つ、特にアルミナ、アルミン酸リチウム、マグネシア - アルミナスピネル、ジルコニアから選択される化合物を含む層は、好ましくは例えばイットリウム、ハフニア、イットリアなどによって安定化されている。この層は、セラミック体の反応の結果及び上記セラミック体の表面上への粒子の溶射による堆積の結果でありうる。 30

- 特に断りのない限り、「細孔」という用語は、すべての細孔を指す。

- セラミック体の多孔率及び細孔のサイズは、規格 $\text{ISO 15901-1:2005 part 1}$ に記載されているウォッシュバーンの法則を応用して、水銀ポロシメーターを用いて決定されうる。約 1 cm^3 の立方体形状の試料から、水銀ポロシメーターは、体積による細孔体積分布を確立すること、すなわち、各細孔サイズについて、このサイズを有する細孔が占める体積を決定することを可能にする。このようにして、セラミック体の細孔の集団のサイズの中央値の 50 パーセントイルに相当する、等価直径 (細孔径の中央値 D_{50} とも呼ばれる) を決定することがありうる。このサイズによって、上記集団は体積別に 2 つのグループに分けられる：細孔体積の 50% を表すグループであって、その細孔がサイズの中央値よりも小さいサイズを有するグループ、及び細孔体積の 50% を表す他のグループであって、その細孔が上記サイズの中央値以上のサイズを有するグループ。 40

- コーティングの細孔若しくは粒の、サイズ若しくは直径、又は多孔質セラミック体の粒のサイズは、少なくとも 1000、好ましくは 2000 に等しい倍率である走査型電子顕微鏡下で観察された断面の画像を分析することによって決定される。粒又は細孔のそれぞれの面積及び直径は、従来の画像解析技術によって、随意に画像のコントラストを高めることを目的とした画像の二値化又はセグメンテーションの後に、画像から得られる。 50

このようにして、粒径のパーセンテージ（個数比）分布又は細孔のパーセンテージ（体積比）分布が推定され、そこからパーセンタイル D_{50} に対応する粒径又は細孔径の中央値が抽出される。また、この分布から、上記コーティング断面又は多孔質セラミック体の画像解析によって得られる、昇順に個数によって分類される粒径（又は体積によって分類される細孔径）の累積分布曲線上の、10%及び90%又は100%の割合にそれぞれ対応する粒径（又は細孔径）である、粒集団径（又は細孔集団径）のパーセンタイル D_{10} 及び D_{90} 又は D_{100} を決定しうる。この体積細孔分布曲線を積分することによって、コーティング又は多孔質セラミック体の細孔の体積又は全多孔率を推測しうる。このような累積細孔体積分布から、所定の細孔のサイズ以上の細孔の体積率、特に上記コーティング中の直径 $2\mu\text{m}$ 以上の細孔の体積率を算出しうる。

10

【0038】

- 「含む（有する）」は、示された元素以外の元素が存在しうるという意味で、非限定的に解釈されるべきである。

【実施例】**【0039】**

以下の例は説明のために提供されたものであり、本発明の範囲を限定するものではない。

【0040】

Saint-Gobain Performance Ceramics & Refractoriesによって販売される、Alundum（登録商標）AN199B材料（化学組成 Al_2O_3 ：99.5%； SiO_2 ：0.07%； Fe_2O_3 ：0.03%； $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ ：0.1%；その他の酸化物：0.3%）でできている、寸法 $200 \times 200 \times 100\text{mm}^3$ かつ壁厚10mmの、全体的に四角い断面を有するサガーを供給した。上述した水銀ポロシメトリー技術に従って測定された、材料の開多孔率は、約16%（体積比）であり、その細孔径の中央値は、約 $5\mu\text{m}$ である。

20

【0041】

第一の例（比較例1）によれば、第一の一連の10個のサガーを、炉内で300の温度に予熱した後、その内部表面（側部及び底部）上をアルミナコーティングで、Saint-Gobain Coating Solutionsが提供する参照コード982101147000のFlexicord Pure Alumina（商標）のコードによって供給されるMaster Jet（登録商標）タイプのフレームガンを用いた溶射によってコーティングした。サガーを300のオープン内に入れ、制御された100/hの降温に供する。

30

【0042】

第二の例（本発明による実施例2）によれば、前の例とは異なり、第二の一連の10個のサガー上に、Saint-Gobain Coating Solutionsが提供する参照982101347000のFlexicord Alumina Supra（商標）コードによって供給されるMaster Jet（登録商標）タイプのフレームガンを用いて、層を堆積させる。サガーを、300のオープン内に入れ、制御された100/hの降温に供する。

40

【0043】

第三の例（本発明による実施例3）によれば、一連の10個のサガーを、その内側表面（側部及び底部）上に、アルミナコーティングで、アルミナ粉末を供給された国際出願第2014/083544号の欧州特許第2407012号明細書の図1に示すものと同様のProplasma（商標）トーチを用いた溶射によって、コーティングする。サガーによって形成される基材は、300の温度に予熱されている。プラズマ溶射を、溶射ツールの軸が表面に対して垂直な状態で行い、オーバーラップを伴う移動及びクレネレーションを行う。プラズマ溶射後のコーティングされたサガーの冷却は、自由である。

【0044】

第四の例（本発明による実施例4）によれば、一連の10個のサガー上に、中間層を、

50

比較例 1 と同様の方法で堆積し、次いで第二の層を、実施例 3 と同様の方法でプラズマ溶射によって堆積する。コーティングのプラズマ溶射後のコーティングされたサガーの冷却は、自由である。

【 0 0 4 5 】

特性評価方法及び性能試験：

【 0 0 4 6 】

コーティング全体の平均厚さを、走査型電子顕微鏡による観察によって決定した。

【 0 0 4 7 】

コーティングを構成する粒のサイズ及び細孔のサイズは、当該分野で慣用的である、以下の工程の連続を含む：

【 0 0 4 8 】

一連の 5 枚の S E M 画像を、物品の断面（すなわち壁の厚さ全体）から撮影する。より明瞭にするために、画像は、材料の研磨された断面上で作成される。画像取得は、少なくとも 1 . 5 c m に等しいコーティングの累積長さにならわって行われ、それによって、サンプル全体を代表する値を得る。

- 画像は、画像処理技術でよく知られている、二値化技術にかけられて、粒又は細孔の輪郭のコントラストを高める。

- 各粒又は各細孔について、その面積の測定が行われる。細孔又は粒の直径は、上記粒又は上記細孔について測定されたものと同じ面積の完全な円板の直径に対応して決定される（この作業は、専用ソフトウェア、特に N o e s i s によって販売されている V i s i l o g （商標）を用いて実行される）。

【 0 0 4 9 】

このようにして、従来の分布曲線に従って、粒子若しくは粒のサイズ又は細孔径の分布が得られ、このようにして、コーティングを構成する粒又は細孔のサイズの中央値を決定し、このサイズの中央値は、それぞれ、上記分布を、このサイズの中央値以上の直径を有する粒のみを含む第一の集団と、このサイズの中央値又はこの直径の中央値よりも小さい直径を有する粒又は細孔のみを含む第二の集団とに分割する、直径に対応する。同様に、2 μ m 以下のサイズである細孔の体積率を計算する。

【 0 0 5 0 】

実施例 4 では、測定（粒サイズの中央値、多孔率、細孔径）を、コーティングを構成する 2 つの層の両方の画像を分析することによって実行した。

【 0 0 5 1 】

各例について、リチウムによるコーティングの耐腐食性を、以下の方法で評価した：純度 99 . 9 質量 % 超の水酸化リチウム粉末を、コーティングを提供されたサガー内に入れた。次に、この集合体を、真空下、900 の温度に維持された電気炉内に 8 時間にわたって置いておく（500 / h に等しい速度で 900 まで上昇、炉の熱慣性によって室温まで自然降下）。5 サイクル後、リチウム浸透の存在を、平均コーティング厚と同じ方法に従って画像分析によって観察する：

- コーティングの厚みにおいて 20 μ m 深さを超えてリチウムが浸透した痕跡がない場合、耐性は優秀である；

- 浸透深さが 20 μ m 以上かつ 30 μ m 未満の場合、耐性は良好とみなされる；

- 浸透深さが 30 μ m 超かつ 50 μ m 未満の場合、耐性は平均的とみなされる；

- 浸透深さが 50 μ m 超の場合、耐性は凡庸であるとみなされる；

【 0 0 5 2 】

サガーの耐熱衝撃性を、次の方法に従って決定した：110 で事前に乾燥させたサガー 5 個の試料を炉内に入れ、次いで 250 / h で上昇させながら 900 まで加熱する。そして、炉を、この温度で 1 時間にわたって維持する。その後、各サガーを、素早く炉から取り出し、大気中（20 ）で 20 分間にわたって焼戻しに供する。このようにして、この作業は、10 サイクル実行されるまで続けられる。その後、各サガーを分析し、微細構造、特にコーティングの微細構造の、外部及び内部を観察する。肉眼で観察するこ

10

20

30

40

50

とは、外部クラックの発生を確認することを容易にする。特に、非常に優れた耐熱衝撃性は、コーティング中又はコーティングとセラミック本体との間の中間面に、クラックがないことに相当する。良好な耐熱衝撃性は、1つ又は複数のマイクロクラックが局所的に存在すること（しかしながら、これは、コーティングの完全性を脅かすものではない）に相当する。

【 0 0 5 3 】

堆積条件を、以下の表 1 に示す。

【 0 0 5 4 】

【 表 1 】

表 1

例	フレームガン 堆積	フレームガン 堆積	プラズマトーチ 堆積
供給コード	純アルミナ	アルミナ スーブラ	
コードの質量無機組成 (%)	Al ₂ O ₃ :99.7% その他:0.3%	Al ₂ O ₃ :99.9% Fe ₂ O ₃ :0.02% SiO ₂ :0.02% Na ₂ O:0.01% その他:0.05%	—
FEPA規格サイズ	F320 (D50 = 30μm)	F500 (D50= 13 μm)	
コード供給速度 (cm/分)	40	40	—
コード直径 (mm)	4.75	4.75	—
アセチレン流量 (ビード高さ/b ar)	HB75 at 1.2bar	HB75 at 1.2bar	—
酸素流量 (ビード高さ/bar)	HB65 at 4bar	HB65 at 4bar	—
空気圧 (bar)	4.5	4.0	—
Masterjet (登録商標) ガン ガス/エアノズル	3769/2941	3769/2952	—
スプレー距離 (mm)	120	80	—
ガン移動の直線速度 (mm/s)	300	300	—
前進の増加分 (mm)	3	3	—
# パス数	5	25	—
カソードの特徴	—	—	プロプラズマ、 ランタンドープ タングステン
アノードの特徴	—	—	タングステンイ ンサート付きPr oPlasma「Std」 銅材料 直径: 6.5 mm
アルミナ粉末直径の中央値 (μm)	—	—	40 μm
射出粉末の質量化学組成 (%)	—	—	Al ₂ O ₃ :99.9% Fe ₂ O ₃ :0.02% SiO ₂ :0.02% Na ₂ O:0.01% その他:0.05%
粉末の射出速度 (g/min)	—	—	30
射出角度 % トーチのX軸	—	—	90
射出器半径方向距離 - ガン軸 (mm)	—	—	7
射出器直径 (mm)	—	—	1.8
キャリアガスの流量 (L/min)	—	—	アルゴン/4.5
電圧 (V)	—	—	69
プラズマアーク強度 (A)	—	—	600
一次ガス流量 (L/min)	—	—	40(アルゴン)
プラズマのガス流量 (L/min)	—	—	13(水素)

【 0 0 5 5 】

最終的な組成及び形態、並びにコーティング特性は、以下の表 2 に報告される。

【 0 0 5 6 】

【表 2】

表 2

	例 1	例 2	例 3	例 4
	比較例	実施例	実施例	実施例
コーティングを得るための方法の特徴				
第 1 の堆積	火炎堆積 純アルミナ	火炎堆積 純アルミナ	プラズマ蒸着	火炎堆積 純アルミナ
第 2 の堆積	なし	なし	なし	プラズマ蒸着
コーティングの化学組成				
Al ₂ O ₃ (重量%)	> 99	> 99	> 99	>99
SiO ₂ (重量%)	< 0.01	< 0.01	< 0.02	< 0.01
NaO ₂ (重量%)	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
MgO(重量%)	< 0.1	< 0.1	< 0.01	< 0.1
Li ₂ O(重量%)	< 0.1	< 0.1	< 0.01	< 0.1
Fe ₂ O ₃ (重量%)	< 0.01	< 0.01	< 0.02	< 0.01
ZrO ₂ (重量%)	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
HfO ₂ (重量%)	< 0.1	< 0.1	< 0.01	< 0.1
Y ₂ O ₃ (重量%)	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Cr ₂ O ₃ +ZnO+Fe ₂ O ₃ +CuO(重量%)	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Na ₂ O+K ₂ O	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
画像解析によるコーティングの特徴				
平均厚さ(μm)	150	230	130	280
粒サイズの中央値	23	10	25	24
全多孔率(%)	8.3	14.3	8.1	8.2
2 μm以上の細孔の体積率(%)	2.7	1.4	1.4	2.0
D ₅₀ :直径の中央値(μm)	1.0	0.8	0.7	測定なし
D ₉₀ :細孔の(μm)	4.3	2.0	2.3	測定なし
D ₁₀₀ :最大細孔径(μm)	8.0	5.1	3.0	5.5
そのコーティングを有するサガーの性能試験				
堆積後の外観	クラックなし	クラックなし	クラックなし	クラックなし
耐熱衝撃性	非常に良好	良好	良好	非常に良好
LiOH耐腐食性	凡庸	良好	優秀	優秀

【 0 0 5 7 】

本発明による実施例は、画像分析により測定した、2 μm以上の細孔の体積率が2.5%未満であるコーティングは、比較例 1とは異なり、堆積後に満足のいく外観を示し、熱衝撃に対する耐性が良好であるか、又はさらには非常に良好であり、耐腐食性が良好であるか、又は優秀である。本発明による実施例は、5回のリチウム腐食試験後、焼成後に付着性をほとんど有さず、それによって、サガーを吹付け又は削り取りによって、コーティングを著しく劣化させることなく、容易に清浄化することができる。実施例 4は、堆積物を重ね合わせた場合、コーティングされた最終物品の性能も、上記で引用した特徴的な基準に依存することを示している。

【 0 0 5 8 】

もちろん、本発明は、記載しかつ示した実施形態に限定されるものではない。

10

20

30

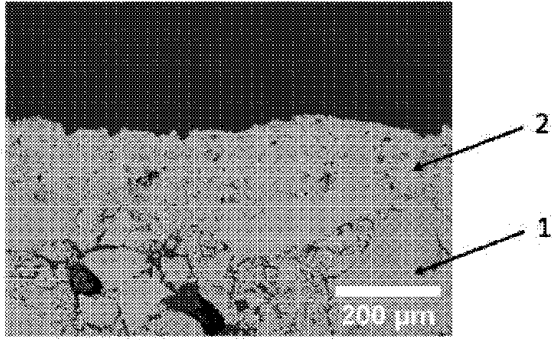
40

50

【図面】

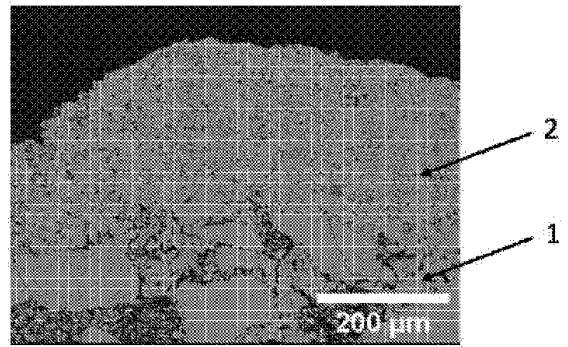
【図 1】

[Figure 1]



【図 2】

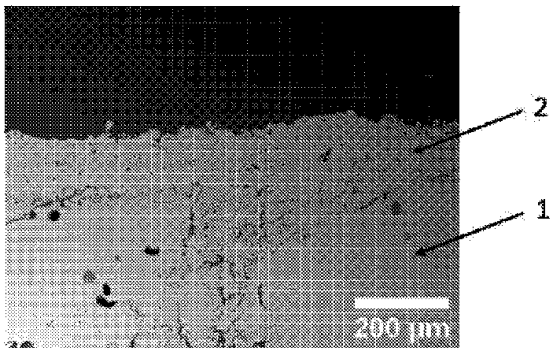
[Figure 2]



10

【図 3】

[Figure 3]



20

30

40

50

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/FR2022/052495
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C04B 41/45</i> (2006.01)i; <i>C04B 35/111</i> (2006.01)i; <i>C04B 35/44</i> (2006.01)i; <i>C04B 35/443</i> (2006.01)i; <i>C04B 35/486</i> (2006.01)i; <i>C04B 35/505</i> (2006.01)i; <i>C04B 35/622</i> (2006.01)i; <i>C04B 41/00</i> (2006.01)i; <i>C04B 41/87</i> (2006.01)i; <i>F27B 14/10</i> (2006.01)i; <i>F27D 5/00</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/139</i> (2010.01)i; <i>C23C 4/11</i> (2016.01)i; <i>C23C 4/134</i> (2016.01)i; <i>C23C 4/02</i> (2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C04B; H01M; F27D; F27B; C23C Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 108302942 A (ZHU XINGYU; LI JUNXIU) 20 July 2018 (2018-07-20) claims 1-10; examples 1-6	1-16
A	CN 104987094 A (UNIV WUHAN TECH) 21 October 2015 (2015-10-21) claims 1-3; examples 1-8	1-16
A	US 6057030 A (MANO TOSHIMASA [JP]) 02 May 2000 (2000-05-02) column 5, line 66 - column 6, line 2; figures 1, 5-7; examples 2-12; table 3	1-16
A	FR 2997419 A1 (SAINT GOBAIN CT RECHERCHES [FR]) 02 May 2014 (2014-05-02) page 11, line 12 - line 17; examples 1-6; table 1	1-16
A	KIM JONG HWAN ET AL. "INTERACTION STUDIES OF CERAMIC VACUUM PLASMA SPRAYING FOR THE MELTING CRUCIBLE MATERIALS" <i>NUCLEAR ENGINEERING AND TECHNOLOGY</i> , KP, Vol. 45, No. 5, October 2013 (2013-10), pages 683-688 DOI: 10.5516/NET.07.2013.012 ISSN: 1738-5733, XP055944820 2. "EXPERIMENTAL"; figure 3; tables 1-3	1-16
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 05 April 2023		Date of mailing of the international search report 18 April 2023
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Bonneau, Sébastien Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/FR2022/052495

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	108302942	A	20 July 2018	CN	108302942	A	20 July 2018
				JP	7229456	B2	28 February 2023
				JP	2019121601	A	22 July 2019
CN	104987094	A	21 October 2015	NONE			
US	6057030	A	02 May 2000	NONE			
FR	2997419	A1	02 May 2014	FR	2997419	A1	02 May 2014
				WO	2014068230	A1	08 May 2014

10

20

30

40

50

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2022/052495

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE					
INV.	C04B41/45	C04B35/111	C04B35/44	C04B35/443	C04B35/486
	C04B35/505	C04B35/622	C04B41/00	C04B41/87	F27B14/10
	F27D5/00	H01M4/139	C23C4/11	C23C4/134	C23C4/02
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB					
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE					
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C04B H01M F27D F27B C23C					
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche					
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data					
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS					
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents			no. des revendications visées	
A	CN 108 302 942 A (ZHU XINGYU; LI JUNXIU) 20 juillet 2018 (2018-07-20) revendications 1-10; exemples 1-6 -----			1-16	
A	CN 104 987 094 A (UNIV WUHAN TECH) 21 octobre 2015 (2015-10-21) revendications 1-3; exemples 1-8 -----			1-16	
A	US 6 057 030 A (MANO TOSHIMASA [JP]) 2 mai 2000 (2000-05-02) colonne 5, ligne 66 - colonne 6, ligne 2; figures 1,5-7; exemples 2-12; tableau 3 -----			1-16	
A	FR 2 997 419 A1 (SAINT GOBAIN CT RECHERCHES [FR]) 2 mai 2014 (2014-05-02) page 11, ligne 12 - ligne 17; exemples 1-6; tableau 1 -----			1-16	
	-----			-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe					
* Catégories spéciales de documents cités:					
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent		"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention			
"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date		"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément			
"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)		"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier			
"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens		"&" document qui fait partie de la même famille de brevets			
"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée					
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée			Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale		
5 avril 2023			18/04/2023		
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale			Fonctionnaire autorisé		
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016			Bonneau, Sébastien		

1

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

page 1 de 2

10

20

30

40

50

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale n°
PCT/FR2022/052495

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>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</p> <p>ISSN: 1738-5733, DOI: 10.5516/NET.07.2013.012</p> <p>2. "EXPERIMENTAL";</p> <p>figure 3; tableaux 1-3</p> <p>-----</p>	1-16

10

20

30

40

1

50

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2022/052495

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CN 108302942 A	20-07-2018	CN 108302942 A	20-07-2018
		JP 7229456 B2	28-02-2023
		JP 2019121601 A	22-07-2019

CN 104987094 A	21-10-2015	AUCUN	

US 6057030 A	02-05-2000	AUCUN	

FR 2997419 A1	02-05-2014	FR 2997419 A1	02-05-2014
		WO 2014068230 A1	08-05-2014

10

20

30

40

50

フロントページの続き

,MC,ME,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

弁理士 村上 智史

(74)代理人 100232895

弁理士 林 海藍

(72)発明者 ハッサン サード

フランス国, 8 4 3 0 6 カバイヨン, ボワット ポスタル 2 2 4 , アブニュ アルフォンス ジョフレ 5 5 0 , セノオ サン - ゴバン サントル ドゥ ルシエルシェ エ デトゥードゥ ユーロペン

(72)発明者 アラン アリマン

フランス国, 8 4 3 0 6 カバイヨン, ボワット ポスタル 2 2 4 , アブニュ アルフォンス ジョフレ 5 5 0 , セノオ サン - ゴバン サントル ドゥ ルシエルシェ エ デトゥードゥ ユーロペン

(72)発明者 ジェローム ブルーリン

アメリカ合衆国, ニューヨーク 1 4 3 0 3 - 1 5 5 5 , ナイアガラ フォールズ, 1 4 3 0 3 - 1 5 5 5 ナイアガラ フォールズ, アチェソン ドライブ 2 2 , シーノオー サン - ゴバン セラミックス アンド プラスチックス, インコーポレイティド ナイアガラ フォールズ - エスジー シーノストラクチャル

F ターム (参考) 4G019 FA13 FA15

4K031 AA08 AB02 CB14 CB17 CB42 CB43 CB49