



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0128842
(43) 공개일자 2024년08월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C04B 41/87 (2006.01) C04B 35/111 (2006.01)
C04B 35/44 (2006.01) C04B 35/443 (2006.01)
C04B 35/486 (2006.01) C04B 35/505 (2006.01)
C04B 35/622 (2006.01) C04B 38/00 (2006.01)
C04B 41/00 (2006.01) C04B 41/45 (2006.01)
C04B 41/50 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C04B 41/87 (2013.01)
C04B 35/111 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2024-7020809

(22) 출원일자(국제) 2022년12월23일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2024년06월21일

(86) 국제출원번호 PCT/FR2022/052495

(87) 국제공개번호 WO 2023/118767

국제공개일자 2023년06월29일

(30) 우선권주장

FR2114403 2021년12월23일 프랑스(FR)

(71) 출원인

생-고뱅 생트레 드 레체르체 에 데투드 유로삐엔
프랑스 92400 꾸르베봐 플라스 드 리리스 12 투르
생-고뱅

(72) 발명자

사아드 하산

프랑스 84306 카바이용 베삐 224 아브뉴 알퐁스
조프레 550 생-고뱅 생트레 드 레체르체 에 데투
드 유로삐엔 내

알리망 알랭

프랑스 84306 카바이용 베삐 224 아브뉴 알퐁스
조프레 550 생-고뱅 생트레 드 레체르체 에 데투
드 유로삐엔 내

브뤼렐렐 제롬

미국 14303-1555 뉴욕 나이아가라 폴스
14303-1555 나이아가라 폴스 애치슨 드라이브 22
나이아가라 폴스-에스지 씨/스트릭처럴 생-고뱅
세라믹스 앤드 플라스틱스 아이엔씨 내

(74) 대리인

양영준, 류현경

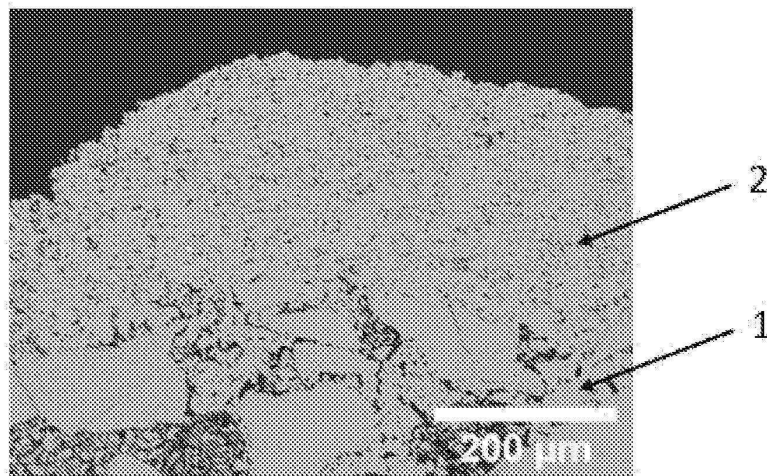
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 제어진-다공도 코팅을 갖는 알칼리 금속 분말 소성용 지지체

(57) 요약

알칼리 금속, 특히 Li를 포함하는 분말을 소성하기 위한 지지체이며, 상기 분말을 위한 공동 또는 용기를 형성하는 다공성 세라믹 몸체를 포함하고, 여기서 10 내지 40%의 개방 다공도, 0.5 내지 25 마이크로미터의 등가 세공 직경을 갖는 상기 세라믹 몸체는 내부 표면의 적어도 일부가 세라믹 코팅으로 코팅되어 있고, 상기 코팅은 알루미늄, 임의로 규소를 포함하는 리튬 알루미늄에이트, 알루미늄/마그네시아 스피넬, 지르코니아 (이는 바람직하게는 안정화됨), 하프니아, 이트리아로부터 선택된 화합물을 포함하고; 평균 두께는 50 내지 500 마이크로미터이고; 총 다공성은 15 부피% 미만이고; 직경이 2 마이크로미터 이상인 세공의 부피 비율은 2.5% 미만이다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C04B 35/44 (2013.01)

C04B 41/009 (2013.01)

C04B 41/4527 (2013.01)

C04B 41/5031 (2013.01)

C04B 41/5032 (2013.01)

C04B 41/5042 (2013.01)

C04B 41/5045 (2013.01)

C04B 41/5046 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

알칼리 금속, 특히 Li를 포함하는 분말을 위한 가마 장비(kiln furniture)이며, 상기 분말을 위한 공동 또는 용기를 형성하는 다공성 세라믹 몸체를 포함하고, 여기서 상기 세라믹 몸체는 내부 표면의 적어도 일부가 세라믹 코팅으로 코팅되어 있고, 여기서:

a) 상기 다공성 세라믹 몸체는 수은 및 부피 세공측정법으로 측정 시 10 내지 40%의 개방 다공도, 및 0.5 내지 25 마이크로미터의 등가 세공 직경을 갖고;

b) 상기 코팅은 하기 특성:

- 알루미늄, 임의로 규소를 포함하는 리튬 알루미늄네이트, 특히 LiAlO_2 , $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, $\text{Li}_3\text{AlSiO}_5$, $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$, LiAlSiO_4 , 마그네시아-알루미늄 스피넬, 바람직하게는 안정화된 지르코니아, 하프니아, 이트리아로부터 선택된 화합물을 포함하는 층을 포함하고, 바람직하게는 이로 이루어짐;

- 평균 두께가 50 내지 500 마이크로미터임;

- 총 다공도가 15 부피% 미만임;

- 직경이 2 마이크로미터 이상인 세공의 부피 분율이 2.5% 미만임

을 갖는 것인 가마 장비.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 세라믹 코팅의 중앙 세공 직경 d_{50} 이 0.1 마이크로미터 내지 5 마이크로미터인 가마 장비.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 세라믹 코팅의 세공 직경 d_{90} 이 2.5 마이크로미터 미만인 가마 장비.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 세라믹 코팅의 그레인의 중앙 그레인 크기가 5 내지 100 마이크로미터인 가마 장비.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 세라믹 코팅에서 Li_2O 를 제외한 알칼리 금속 산화물의 질량 함량이 0.5% 미만인 가마 장비.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 세라믹 코팅에서 SiO_2 의 질량 함량이 0.5% 미만인 가마 장비.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 코팅에서 산화물 $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CuO}$ 의 합계의 질량 함량이 0.5% 미만인 가마 장비.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 세라믹 코팅에서 Al_2O_3 , MgO , Li_2O , Y_2O_3 , ZrO_2 , HfO_2 이외의 산화물의 질량 함량이 1% 미만인 가마 장비.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 세라믹 코팅에서 Al_2O_3 의 질량 함량이 98% 초과인 가마 장비.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 다공성 세라믹 몸체가 알루미늄, 지르코니아, 마그네시아, 멀라이트, 코디에라이트, 카바이드 및/또는 규소 옥시니트라이드 또는 옥시니트라이드, 보론 니트라이드, 보론 카바이드 또는 폴리브덴 디실리사이드를 포함하는 것인 가마 장비.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 다공성 세라믹 몸체가 세라믹 매트릭스 복합재를 포함하거나, 바람직하게는 이로 이루어진 것인 가마 장비.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 다공성 세라믹 몸체에서 산화물 $ZrO_2+Al_2O_3+SiO_2+MgO$ 의 합계의 질량 함량이 95% 초과인 가마 장비.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 다공성 세라믹 몸체의 벽 두께가 3 내지 30 mm인 가마 장비.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항의 가마 장비를 제조하는 방법이며, 여기서 다공성 세라믹 몸체가 열 분무에 의해 상기 코팅으로 코팅되고, 여기서 분무에 사용된 세라믹 입자는 99.9% 초과 산화물 $Al_2O_3+MgO+Li_2O+Y_2O_3+ZrO_2+HfO_2$ 의 합계의 질량 함량을 갖는 것인 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 입자의 집단의 중앙 직경이 10 내지 50 마이크로미터인, 가마 장비를 제조하는 방법.

청구항 16

배터리 제조를 위해 의도된, 특히 리튬을 포함하는 알칼리 금속의 분말의 열 처리를 위한, 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항의 가마 장비의 용도.

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 발명은 가마 장비(kiln furniture) 분야, 특히 배터리 제조를 위한 알칼리성 분말의 열 처리를 위한 용기, 도가니 또는 사가르에 관한 것이다. 이러한 분말은 특히 최신-세대 배터리를 구성하는 캐소드를 제조하는 데 사용되는 리튬-기반 분말이다.

배경 기술

[0002] 리튬-이온 배터리에 대한 요구는 끊임없이 증가하고 있다. 이 중 상당수는 일반적으로 캐소드인, 리튬을 포함하는 산화물, 특히 금속 또는 여러 리튬화된 전이 금속의 산화물, 특히 $LiFePO_4$ (또는 LPF), $LiMn_2O_4$ (또는 LMO), 또는 리튬-니켈-코발트-망간 (또는 NMC) 산화물로 제조된 부분을 포함한다.

[0003] 캐소드는 일반적으로 금속 또는 여러 알칼리 전이 금속, 특히 리튬화된 금속의 상기 산화물 분말을 성형하여 제조된다.

[0004] 상기 분말을 제조하는 기존 방법 중에서, 산화물 및/또는 다양한 산화물 전구체의 혼합물을 생산한 후, 800°C 초과 온도에서 열 처리하면, 금속 또는 여러 알칼리 전이 금속의 산화물을 고체상 합성을 수행하는 것이 가능하다.

- [0005] 상기 열 처리 동안, 혼합물을 가마 장비, 특히 사가르에 넣는다. 상기 분말뿐만 아니라 상기 혼합물, 특히 리튬을 함유하는 원소를 합성하기 위한 조건은 리튬화된 분말을 함유하는 가마 장비에 특히 요구된다.
- [0006] 예를 들어 출원 US2021269365A1에 기재된 바와 같은 모놀리식 도가니의 공지된 용액은 수명 측면에서 여전히 완벽할 수 있다.
- [0007] 예를 들어 W02021151917A1에 개시된 것과 같은 다양한 판을 조립하여 형성된 가마 장비 용액은 가장 많은 응력을 받는 용기의 특정 부분을 조정 및 대체할 수 있지만 여전히 구현하기 복잡하다.
- [0008] 다른 용액, 특히 수리 용액은 예를 들어 알루미늄, 석영, 티타늄 옥사이드, 텅스텐 카바이드, 소결제, 및 성형제를 포함하는 제제의 현탁액을 냉-분무하여 층을 침착시키는 것으로 구성된 공개 CN112537967A에 제안되었다. CN111233482A는 또한 규소 카바이드, 마그네시아, 활석 및 흑연을 포함하는 침착 미네랄 제형으로부터 소결된 코팅을 갖는 사가르를 제안한다. 그러나, 이 코팅의 부식 내성은 불충분하다.
- [0009] KR20020050390A는 30 내지 500 μm 의 지르코니아를 침착시켜 코팅한 후, 400 내지 1500°C에서 소결하여 페라이트 또는 바륨 티타네이트 분말에 대한 코팅의 내화학적 성능을 개선시키는 알루미늄 사가르를 제안한다.
- [0010] KR20010045759A는 지정된 각도에서 열 분무에 의해 침착된 30 내지 1000 μm 의 거친 지르코니아 층이 구비된 알루미늄 사가르가 침착 비용을 줄이고 코팅의 기계적 특성을 개선시킨다는 것을 제공한다.
- [0011] 플라즈마 분무로 얻은 이 후자의 코팅 용액으로 부식 내성은 개선되지만, 이러한 용액의 성능은 가장 공격적인 알칼리 금속 분말과 관련하여 여전히 불충분하다.
- [0012] 따라서 하기 다양한 요구사항 사이에서 보다 나은 절충안을 갖는 알칼리 금속 분말, 특히 리튬 분말을 위한 가마 장비가 필요하다:
- [0013] - 소성될 분말의 임의의 오염 가능성을 제거하기 위한 서비스 동안 가마 장비의 코팅의 안정성;
- [0014] - 열 처리된 분말을 진공 처리한 후 및 신규 알칼리 분말을 소성하기 위해 재사용하기 전의 세척 용이성;
- [0015] - 서비스 동안 열 응력에 대한 내성 (특히 열 충격 및 사이클링으로 인한 균열).

발명의 내용

- [0016] 본 발명의 목적은 특히 용이하게 재사용할 수 있고 알칼리 금속 및 특히 리튬에 의한 부식 내성이 강하며 열 충격 및 사이클링에 매우 내성이 높은 도가니 또는 사가르 형태의 용기에 대해 적어도 부분적으로 이러한 요구를 해결할 수 있는 가마 장비를 제안하는 것이다.
- [0017] 이를 위해, 본 발명은 배터리 제조를 위한 알칼리성 분말을 포함하는 충전제의 열 처리에 사용될 수 있는 알칼리 금속, 특히 Li를 포함하는 분말을 위한 가마 장비에 관한 것으로, 이는 상기 분말을 위한 공동 또는 용기를 형성하는 다공성 세라믹 몸체를 포함하며, 여기서 상기 세라믹 몸체는 내부 표면의 적어도 일부가 세라믹 코팅으로 코팅되어 있고, 여기서:
- [0018] a) 상기 다공성 몸체는 수은 및 부피 세공측정법으로 측정 시 개방 다공도가 10 내지 40%이고, 세공의 등가 또는 중앙 직경이 0.1 내지 25 마이크로미터, 바람직하게는 0.5 내지 25 마이크로미터이고; 바람직하게는, 상기 다공성 몸체의 개방 다공도가 10 내지 30%, 보다 바람직하게는 10% 내지 20%이고;
- [0019] b) 상기 코팅은 하기 특성을 갖는다:
- [0020] - 알루미늄, 임의로 규소를 포함하는 리튬 알루미늄에이트, 특히 LiAlO_2 , $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, $\text{Li}_3\text{AlSiO}_5$, $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$, LiAlSiO_4 , 마그네시아-알루미늄 스피넬, 바람직하게는 안정화된 지르코니아, 하프니아, 이트리아로부터 선택된 화합물을 포함하는 층을 포함하고, 바람직하게는 이로 이루어진다. 바람직하게는, 상기 화합물은 알루미늄, 임의로 규소를 포함하는 리튬 알루미늄에이트, 특히 LiAlO_2 , $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, $\text{Li}_3\text{AlSiO}_5$, $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$, LiAlSiO_4 , 마그네시아-알루미늄 스피넬로부터 선택된다.
- [0021] - 평균 두께가 50 내지 500 마이크로미터; 바람직하게는 100 내지 300 마이크로미터이다;
- [0022] - 총 다공도가 15 부피% 미만; 바람직하게는 12 부피% 미만, 바람직하게는 10 부피% 미만이다;
- [0023] - 직경이 2 마이크로미터 이상인 세공의 부피 분율은 2.5% 미만이고; 바람직하게는 2.2% 미만, 바람직하게는 2%

미만이다.

- [0024] 본 발명의 바람직한 실시양태에 따르면, 적절한 경우 하기 중 서로 조합될 수 있다:
- [0025] - 상기 세라믹 코팅의 중앙 세공 직경 d_{50} 이 0.1 내지 1.5 마이크로미터이다. 바람직하게는, 상기 세라믹 코팅의 중앙 세공 직경 d_{50} 은 0.5 마이크로미터 초과 및/또는 1 마이크로미터 미만이다.
- [0026] - 상기 물질의 세공 직경 d_{90} 이 2.5 마이크로미터 미만이다.
- [0027] - 상기 세라믹 코팅의 그레인의 중앙 크기가 5 내지 100 마이크로미터이다. 바람직하게는, 상기 크기는 10 마이크로미터 초과 및/또는 70 마이크로미터 미만, 바람직하게는 50 마이크로미터 미만, 바람직하게는 30 마이크로미터 미만이다.
- [0028] - 상기 세라믹 코팅에서 Li_2O 를 제외한 알칼리 금속 산화물의 질량 함량이 0.5% 미만이다. 특히, 상기 세라믹 코팅에서 Na_2O 및/또는 K_2O 의 질량 함량은 바람직하게는 0.5% 미만, 바람직하게는 0.2% 미만, 바람직하게는 0.1% 미만이다.
- [0029] - 상기 세라믹 코팅에서 SiO_2 의 질량 함량이 0.5% 미만, 바람직하게는 0.2% 미만이고; 보다 바람직하게는 0.1% 미만이다.
- [0030] - 알칼리 분말과 반응할 수 있는 금속 산화물 Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO 또는 CuO 에서 상기 세라믹 코팅의 화학 조성이 산화물 $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{ZnO}+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{CuO}$ 의 합에서 상기 코팅의 질량 함량이 0.5% 미만이 되도록 한다. 특히, 상기 세라믹 코팅에서 Fe_2O_3 의 질량 함량이 0.5% 미만, 바람직하게는 0.2% 미만이다.
- [0031] - 상기 세라믹 코팅에서 Al_2O_3 , MgO , Li_2O , Y_2O_3 , ZrO_2 , HfO_2 이외의 산화물의 질량 함량이 1% 미만, 바람직하게는 0.5% 미만이고; 보다 더 바람직하게는 0.2% 미만이다.
- [0032] - 상기 세라믹 코팅에서 Al_2O_3 의 질량 함량이 98% 초과, 바람직하게는 98.5% 초과, 바람직하게는 99.0% 초과, 보다 바람직하게는 99.5% 초과이다.
- [0033] - 상기 다공성 세라믹 몸체가 알루미늄, 지르코니아, 마그네시아, 펄라이트, 코디에라이트, 카바이드 및/또는 규소 옥시니트라이드 또는 옥시니트라이드, 보론 니트라이드, 보론 카바이드 또는 폴리브텐 디실리사이드를 포함한다. 바람직하게는, 상기 다공성 세라믹 몸체가 알루미늄, 지르코니아, 마그네시아, 펄라이트, 코디에라이트, 카바이드 및/또는 규소 옥시니트라이드 또는 옥시니트라이드를 포함한다.
- [0034] - 상기 다공성 세라믹 몸체가 세라믹 매트릭스 복합재를 포함하고 바람직하게는 이로 이루어진다. 바람직하게는, 세라믹 매트릭스가 SiAlON 및 Si_2ON_2 , 보론 니트라이드 (BN), 보론 카바이드 (B_4C), 또는 폴리브텐 디실리사이드 (MoSi_2)를 포함하여 알루미늄, 지르코니아, 마그네시아, 펄라이트, 코디에라이트, 카바이드 및/또는 규소 니트라이드 또는 옥시니트라이드를 포함한다. 바람직하게는, 상기 매트릭스가 알루미늄, 지르코니아, 마그네시아, 펄라이트, 코디에라이트, 카바이드 및/또는 규소 옥시니트라이드 또는 옥시니트라이드를 포함한다. 세라믹 매트릭스 복합재는 바람직하게는 알루미늄 및/또는 펄라이트 및/또는 SiC 및/또는 탄소의 섬유를 포함한다.
- [0035] - 상기 다공성 세라믹 몸체에서 산화물 $\text{ZrO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2+\text{MgO}$ 의 합계의 질량 함량이 95% 초과, 바람직하게는 98% 초과, 바람직하게는 99% 초과이다.
- [0036] - 상기 다공성 세라믹 몸체의 벽 두께가 바람직하게는 3 내지 30 mm, 바람직하게는 5 내지 15 mm이다.
- [0037] 본 발명의 나머지 부분에서 보다 상세히 설명하겠지만, 본 발명에 따른 제어된-다공도 코팅이 구비된 다공성 세라믹 몸체를 갖는 가마 장비는 열기계적 응력에도 불구하고 장비에 부착되어 있는 상태에서 탁월한 부식 내성 및 알칼리 금속, 특히 리튬과의 매우 낮은 접착력을 갖는다는 점에서 앞서 언급한 기술적 문제를 해결하여 개선된 서비스 수명을 제공한다.
- [0038] 상기 가마 장비의 다른 선택적이고 유리한 추가 특징 및 특히 그의 세라믹 코팅에 따르면, 필요한 경우 하기 중 서로 조합될 수 있다:
- [0039] - 상기 세라믹 코팅의 최대 세공 직경 (D_{100})이 7 마이크로미터 미만이다.

- [0040] - 상기 세라믹 코팅의 중앙 세공 직경 D_{50} 이 0.1 내지 5 마이크로미터, 특히 0.5 내지 5 마이크로미터, 보다 바람직하게는 0.5 내지 1.5 마이크로미터이다;
- [0041] - 주사 전자 현미경으로 관찰한 연마된 단면에서 이미지 분석으로 측정된 상기 세라믹 코팅의 중앙 그레인 크기가 10 내지 100 마이크로미터, 바람직하게는 20 마이크로미터 이상 및/또는 70 마이크로미터 미만, 보다 더 바람직하게는 20 마이크로미터 내지 50 마이크로미터이다;
- [0042] - 상기 세라믹 코팅의 두께가 500 마이크로미터 미만, 바람직하게는 400 마이크로미터 미만, 바람직하게는 300 마이크로미터 미만 및/또는 50 마이크로미터 초과, 바람직하게는 100 마이크로미터 초과이다;
- [0043] - 상기 세라믹 코팅을 구성하는 물질이 바람직하게는 본질적으로 알루미늄이다;
- [0044] - 상기 코팅이 열 분무에 의해 수득된다,
- [0045] - 상기 코팅이 바람직하게는 유사한 화학 조성, 즉 화학 조성의 차이가 구성 요소에 대해 5% 미만인 2개의 층으로 구성된다;
- [0046] 상기 가마 장비의 상기 다공성 세라믹 몸체의 다른 선택적이고 유리한 추가 특징에 따르면, 적절한 경우 하기 중 서로 조합될 수 있다:
- [0047] - 모듈리식 형태의 상기 다공성 세라믹 몸체가 알칼리성 분말의 열 처리 후후에 각각 자동화된 적재 및 하역 공정에서 사용하기에 특히 적합하다;
- [0048] - 상기 다공성 세라믹 몸체가 바람직하게는 상기 정의된 바와 같은 코팅의 내부 표면의 적어도 50% 또는 60%, 특히 80% 또는 90%, 또는 심지어 전체에 코팅된다;
- [0049] - 상기 세라믹 몸체가 일반적으로 바닥 및 벽을 포함한다.
- [0050] - 상기 세라믹 몸체가 자유 실리카, 즉 또 다른 산화물, 예를 들어 멀라이트 또는 코디에라이트 형태와 조합되지 않은 실리카 (SiO_2)를 거의 또는 전혀 포함하지 않는다.
- [0051] - 상기 다공성 세라믹 몸체의 알칼리 금속 산화물의 질량 함량이 1% 미만이다. 특히, Na_2O 의 질량 함량은 0.5% 미만이다.
- [0052] - 상기 다공성 세라믹 몸체의 알칼리 토금속 산화물의 질량 함량이 1% 미만이다. 특히, K_2O 또는 CaO 의 질량 함량은 0.5% 미만이다.
- [0053] - 알칼리 분말과 반응할 수 있는 각 금속 산화물로 제조된 상기 다공성 세라믹 몸체의 화학 조성은 하기 산화물 Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO 또는 CuO 의 질량 함량이 1% 미만이 되도록 한다. 세라믹 몸체를 구성하는 물질의 성능을 높이기 위해, 세라믹 몸체의 이러한 산화물 각각의 함량은 바람직하게는 중량 기준으로 0.5% 미만이다.
- [0054] - 수은 세공측정법으로 측정된 상기 다공성 세라믹 몸체의 중앙 세공 직경은 0.1 내지 10 μm 이다.
- [0055] - 상기 다공성 세라믹 몸체는 바람직하게는 적어도 1 dm^3 , 특히 2 또는 3 dm^3 초과의 부피를 갖는다.
- [0056] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 가마 장비를 제조하는 방법에 관한 것으로, 여기서 코팅은 용융 입자의 중첩된 층을 여러 개 침착시켜 열 분무에 의해 형성되고, 이후 냉각에 의해 응고된다. 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지된 기술 중에서, 화염 분무 및 플라즈마 분무가 바람직하다.
- [0057] 특히, 상기 기재된 바와 같은 본 발명의 장비를 제조하는 방법에 따르면, 다공성 세라믹 몸체는 열 분무에 의해 상기 코팅으로 코팅되고, 여기서 분무에 사용된 세라믹 입자는 99.9% 초과 산화물 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MgO}+\text{Li}_2\text{O}+\text{Y}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2+\text{HfO}_2$ 의 합계의 질량 함량을 갖는다.
- [0058] 하나의 가능한 실시양태에 따르면, 상기 입자의 집단의 중앙 직경은 10 내지 50 마이크로미터, 바람직하게는 10 마이크로미터 초과 및/또는 40 마이크로미터 이하이다. 바람직하게는, 입자 직경의 비율 $(D_{90}-D_{10})/D_{10}$ 은 3 미만, 바람직하게는 2 미만이다.
- [0059] 다공성 세라믹 몸체, 바람직하게는 사가르 또는 도가니는 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 공지된 통상적인 기술에 의해 수득된다.

- [0060] 하나의 가능한 실시양태에 따르면, 다공성 세라믹 몸체는 생-고뱅 퍼포먼스 세라믹스 & 리프랙토리스(Saint-Gobain Performance Ceramics & Refractories)에서 판매하는 알룬둠(Alundum)® AN199B 물질로 제조된다. 또 다른 실시양태에 따르면, 다공성 세라믹 몸체의 물질은 Si_3N_4 -결합 SiC 이며, 전형적으로 반응성 소결에 의해 수득되며, 예를 들어 생-고뱅 퍼포먼스 세라믹스 & 리프랙토리스에서 판매하는 N-듀란스(durance)® 물질로 제조된다. 다공성 세라믹 몸체는 예를 들어 규소 및/또는 규소 니트라이드 분말을 함유하는 혼합물 또는 현탁액으로 제조된 프리폼의 반응성 소결에 의해 수득할 수 있으며, 특히 출원 제WO 2007/148986호, 제WO 2004/016835호 또는 제WO 2012/084832호에 기재된 기술에 의해 수득할 수 있다.
- [0061] 본 발명에 따른 코팅은 다공성 세라믹 몸체에 분무되는 입자의 적어도 부분 용융으로 구성된 열 분무에 의해 수득할 수 있다. 입자의 혼합물은 바람직하게는 불순물이 매우 낮으며, 특히 SiO_2 , Na_2O , K_2O , Cr_2O_3 , ZnO , CuO 및 Fe_2O_3 의 함량 수준이 매우 적다. 특히, $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MgO}+\text{Li}_2\text{O}+\text{Y}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2+\text{HfO}_2$ 산화물의 합계의 질량 함량이 99.9% 초과인 경우, 다공성 세라믹 몸체에 용융 입자를 분무한 후의 응고-재결정 상을 보다 잘 제어하는 데 특히 유리하다.
- [0062] 분무 입자 집단의 질량 함량의 $\text{SiO}_2+\text{Na}_2\text{O}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ 산화물의 합계의 질량 함량은 바람직하게는 0.05% 미만이다. 이는 유리하게는 그레인 경계를 제어하고 코팅의 완벽한 응집력을 보장할 수 있게 한다.
- [0063] 바람직하게는, 분무될 입자 집단의 중앙 직경은 20 내지 40 마이크로미터이다. 이러한 범위는 최상의 성능을 갖는 본 발명에 따른 코팅의 그레인 크기를 수득하는 데 특히 적합하다.
- [0064] 하나의 가능한 모드에 따르면, 코팅을 침착시키는 방법은 화염에 의한 열 분무로 구성되며, 이는 분무 건으로부터 화염 앞을 지나는 코드에서 입자를 분무하는 것으로 구성되고, 분무 건에서 아세틸렌 및 산소의 기체성 혼합물이 생성되어 코드의 세라믹 입자를 적어도 부분적으로 용융시킨다. 전형적으로, 생-고뱅 코팅 솔루션스(Saint-Gobain Coating Solutions)에서 공급하는 알루미나 수프라 플렉시코드(Alumina Supra Flexicord)® 유형의 코드는 코드의 알루미나 입자 직경 (입자 집단의 중앙 직경은 10 내지 15 마이크로미터) 및 알루미나 그레인의 매우 높은 순도 (>99.9% Al_2O_3)를 고려할 때 특히 적합하다. 마스터 젯(Master Jet)® 유형의 화염 건은 이러한 유형의 분무에 특히 적합하다.
- [0065] 또 다른 가능한 실시양태에 따르면, 코팅의 침착은 플라즈마 분무로 구성되며, 예를 들어 EP2407012B1의 도 1에 나타난 것과 유사한 프로플라즈마(Proplasma) 토치에 세라믹 분말, 예를 들어 순도가 99% 초과이고 중앙 직경이 10 내지 100 마이크로미터인 알루미나 분말이 공급된 것을 사용한다.
- [0066] 사용된 분무 방법에 관계없이, 다공성 세라믹 몸체에 의해 형성된 기관은 바람직하게는 공기 중 및 대기압에서 200 내지 400℃의 온도로 예열된다. 분무는 표면에 수직인 열 분무 도구의 축으로 수행되어 중첩하며 이동 및 크레넬레이션을 수행한다.
- [0067] 코팅된 다공성 세라믹 몸체는 이후 바람직하게는 공기 중에서 200 내지 400℃의 오븐에 넣고 200℃/h 미만의 제어된 온도 강하에 노출된다.
- [0068] 하나의 가능한 실시양태에 따르면, 여러 침착이 수행될 수 있지만 바람직하게는 제1 층의 침착 후 다공성 세라믹 몸체는 제2 층의 침착 전에 200 내지 400℃의 노에서 온도-안정화된다.
- [0069] 본 발명은 또한 상기 기재한 바와 같이 본 발명에 따른 가마 장비를 사용하여 특히 리튬을 포함하는 알칼리 금속 분말을 열 처리하여 배터리를 제조하는 것에 관한 것이다.
- [0070] [도면의 간단한 설명]
- [0071] 본 발명은 도 1 내지 3에 나타난 하기 비제한적인 실시예를 통해 보다 잘 이해될 것이다.
- [0072] 도 1 내지 3은 각각 실시예 1 내지 3에 대한 코팅(2)을 갖는 다공성 세라믹 몸체(1)의 단면도를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0073] 정의
- [0074] - 명확성을 위해, 상응하는 단순 산화물의 화학식은 실제로 존재하지 않더라도 조성물에서 이러한 산화물의 함량 수준을 지정하는 데 사용된다. 예를 들어, " SiO_2 " 또는 " Al_2O_3 "는 상기 조성물에서 이러한 산화물의 함량을

지칭하며, "실리카" 및 "알루미나"라는 표현은 실제로 존재하고 각각 SiO_2 및 Al_2O_3 로 구성된 이러한 산화물의 상을 나타내는 데 사용된다.

[0075] 산화물은 전형적으로 측정된 함량에 따라 X선 또는 ICP 형광 분석으로 결정된다.

[0076] - 달리 언급되지 않는 한, 모든 산화물의 함량은 산화물을 기준으로 한 질량 백분율이다. 금속 원소의 산화물의 질량 함량은 업계의 일반적인 관례에 따라 가장 안정적인 산화물의 형태로 표현된 상기 원소의 총 함량과 관련이 있다.

[0077] - HfO_2 가 의도적으로 첨가되지 않으면 HfO_2 는 ZrO_2 로부터 화학적으로 분리되지 않는다. 이 산화물은 일반적으로 5% 미만, 일반적으로 2% 미만의 질량 함량으로 지르코니아 공급원에 항상 자연적으로 존재하기 때문이다. 대칭적으로, HfO_2 를 의도적으로 첨가하는 동안 불가피하게 지르코늄 산화물 불순물이 있을 수 있다. 명확성을 위해, 지르코늄 산화물 및 하프늄 산화물의 미량의 총 함량은 " ZrO_2 " 또는 " $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$ "로 상호교환하여 표시할 수 있으며, 그 반대는 " HfO_2 "로 표시할 수 있다.

[0078] - 산화물 함량의 합계는 이러한 모든 산화물의 존재를 의미하지 않는다.

[0079] - "사이알론", SiAlON 은 적어도 Si, Al 및 N 원소의 옥시니트라이드 화합물이며, 특히 하기 식 중 하나를 따르는 화합물이다.

[0080] - $\text{Si}_x\text{Al}_y\text{O}_u\text{N}_v$, 여기서:

[0081] - x는 0 이상

[0082] - y는 0 이상

[0083] - u는 0 초과

[0084] - v는 0 초과

[0085] - $x+y > 0$

[0086] - $\text{Me}_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{(m+n)}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$, 여기서 $0 \leq x \leq 2$, Me는 란타넘, Fe, Y, Ca, Li 양이온 및 이들의 혼합물로부터 선택된 양이온이고, $0 \leq m \leq 12$, $0 \leq n \leq 12$ 및 $0 < n+m \leq 12$ 이며, 일반적으로 " α - SiAlON " 또는 " $\text{SiAlON}-\alpha$ "라고 지칭한다.

[0087] - "세라믹 매트릭스 복합재" 또는 "CMC"는 통상적으로 세라믹 매트릭스에 의해 단단히 연결된 세라믹 섬유로 구성된 생성물을 의미하는 것으로 이해된다.

[0088] - "세라믹"은 금속성도 유기성도 아닌 생성물을 의미하는 것으로 이해된다. 본 발명의 맥락에서 산화물 유리 및 탄소는 세라믹 생성물로 간주된다.

[0089] - "코팅"은 하나 이상의 물질(들) 층을 의미하는 것으로 이해된다. 상기 층 중 적어도 하나, 특히 알루미나, 리튬 알루미네이트, 마그네시아-알루미나 스피넬, 지르코니아로부터 선택된 화합물을 포함하는 층, 바람직하게는 예를 들어 이트륨, 하프니아, 이트리아로 안정화된다. 이 층은 세라믹 몸체의 반응 및 상기 세라믹 몸체 표면에 입자를 열 분무하여 침착시킨 결과일 수 있다.

[0090] - 달리 명시되지 않는 한, 용어 "세공"은 모든 세공을 지칭한다.

[0091] - 세라믹 몸체의 세공률 및 세공 크기는 표준 ISO 15901-1:2005 파트 1에 언급된 워시번(Washburn) 법칙을 적용하여 수은 다공도계를 사용하여 결정할 수 있다. 약 1 cm^3 의 입방체 샘플에서 수은 세공계를 사용하면 부피별 세공의 부피 분포를 확립할 수 있으며, 즉, 각 세공 크기에 대해 이 크기의 세공이 차지하는 부피를 결정할 수 있다. 따라서 세라믹 몸체 세공 집단의 중앙 크기의 50번째 백분위수에 상응하는 등가 직경 (중앙 세공 직경 D_{50} 이라고도 지칭함)을 결정할 수 있다. 이 크기는 상기 집단을 부피별로 2개의 그룹으로 나눈다: 세공 크기가 중앙 크기보다 작은, 세공 부피의 50%를 나타내는 한 그룹, 및 세공 크기가 상기 중앙 크기 이상인, 세공 부피의 50%를 나타내는 또 다른 그룹.

[0092] - 코팅의 세공 또는 그레인의 크기 또는 직경 또는 다공성 세라믹 몸체의 그레인의 크기는 적어도 1000배, 바람직하게는 2000배의 배율로 주사 전자 현미경으로 관찰한 단면의 이미지를 분석하여 결정된다. 각 그레인 또는

세공의 면적 및 직경은 기존의 이미지 분석 기술을 사용하여 임의로 대비를 높이기 위한 이미지의 이진화 또는 분할 이후 이미지로부터 취득한다. 따라서 그레인 직경의 백분율 (숫자 기준) 또는 세공의 백분율 (부피 기준) 분포가 추론되고, 여기서 백분위수 D_{50} 에 상응하는 그레인 또는 세공의 중앙 직경이 추출된다. 또한 이 분포에서 그레인 (또는 세공) 집단 직경의 백분위수 D_{10} 및 D_{90} 또는 D_{100} 을 결정할 수 있는데, 이는 그레인 (또는 세공) 직경이 상기 코팅 단면 또는 다공성 세라믹 몸체의 이미지 분석으로 취득한 증가되는 순서로 분류된 수에 따른 그레인 직경 (또는 부피에 따른 세공)의 누적 분포 곡선에서 각각 10% 및 90% 또는 100%의 백분율에 각각 해당하는 것이다. 부피 세공 분포 곡선을 적분함으로써, 코팅 또는 다공성 세라믹 몸체의 세공 부피 또는 총 세공률을 추론할 수 있다. 이러한 누적 세공 부피 분포에서, 사전 결정된 세공 크기 이상인 세공의 부피 분율, 특히 상기 코팅에서 직경이 2 마이크로미터 이상인 세공의 부피 분율을 계산할 수 있다.

- [0093] "포함한다"는 나타난 요소 외의 요소가 존재할 수 있다는 의미에서 비제한적으로 해석되어야 한다.
- [0094] 실시예
- [0095] 하기 실시예는 설명을 목적으로 제공되며, 본 발명의 범위를 제한하지 않는다.
- [0096] 생-고백 퍼포먼스 세라믹스 & 리프렉토리스에서 판매하는 알룬둠® AN199B 물질 (화학 조성 Al_2O_3 : 99.5%; SiO_2 : 0.07%; Fe_2O_3 : 0.03%; K_2O+Na_2O : 0.1%; 기타 산화물: 0.3%)로 제조된 전체 정사각형 단면적 크기 $200*200*100\text{ mm}^3$ 및 벽 두께 10 mm의 사가르가 공급되었다. 상기 기재된 수는 세공측정법 기술에 따라 측정된 물질의 개방 다공도는 약 16% (부피 기준)이고 중앙 세공 직경은 5 마이크로미터 정도이다.
- [0097] 제1 실시예 (비교예 1)에 따르면, 제1 일련의 10개의 사가르는 노에서 300°C 의 온도로 예열된 후, 생-고백 코팅 솔루션스에서 제공하는 참조 코드 982101147000의 플렉시코드 퓨어 알루미나(Flexicord Pure Alumina)® 코드로 공급되는 마스터 젯® 유형의 화염 건을 사용하여 열 분무에 의해 내부 표면 (측면 및 바닥)에 알루미나 코팅을 코팅되었다. 사가르를 300°C 의 오븐에 넣고 온도를 $100^\circ\text{C}/\text{h}$ 씩 제어하여 감소시킨다.
- [0098] 제2 실시예 (본 발명에 따른 실시예 2)에 따르면, 이전 실시예와 달리 제2 일련의 10개의 사가르에서 층은 생-고백 코팅 솔루션스에서 제공하는 참조 코드 98210 1347000의 플렉시 알루미나 수프라(Flexicord Alumina Supra)® 코드로 공급되는 마스터 젯® 유형의 화염 건을 사용하여 침착된다. 사가르를 300°C 의 오븐에 넣고, 온도를 $100^\circ\text{C}/\text{h}$ 씩 제어하여 낮춘다.
- [0099] 제3 실시예 (본 발명에 따른 실시예 3)에 따르면, 일련의 10개의 사가르는 W02014/083544의 EP2407012B1의 도 1에 나타난 것과 유사한 알루미나 분말이 공급된 프로플라즈마® 토치를 사용하여 열 분무에 의해 내부 표면 (측면 및 바닥)에 알루미나 코팅이 코팅된다. 사가르에 의해 형성된 기관은 300°C 의 온도로 예열되었다. 플라즈마 분무는 표면에 수직인 열 분무 도구의 축으로 수행되어 중첩하며 이동 및 크레넬레이션을 수행한다. 코팅의 플라즈마 분무 후 코팅된 기체의 냉각은 자유롭다.
- [0100] 일련의 10개의 사가르에 대한 제4 실시예 (본 발명에 따른 실시예 4)에 따르면, 중간 층이 실시예 1과 유사한 방식으로 침착된 다음, 제2 층이 실시예 3과 유사한 방식으로 플라즈마 분무에 의해 침착된다. 코팅의 플라즈마 분무 후 코팅된 기체의 냉각은 자유롭다.
- [0101] 특성화 방법 및 성능 테스트:
- [0102] 전체 코팅의 평균 두께는 주사 전자 현미경으로 관찰하여 결정하였다.
- [0103] 코팅을 구성하는 그레인 및 세공의 크기는 하기 단계를 연속으로 포함하며, 이는 해당 기술분야에서 통상적이다.
- [0104] 일련의 5개의 SEM 이미지는 장비의 단면 (즉, 벽의 두께 전체)에서 촬영한다. 보다 명확하게 하기 위해 이미지는 물질의 연마된 단면에서 촬영한다. 이미지 수집은 전체 샘플을 대표하는 값을 취득하기 위해 적어도 1.5 cm에 해당하는 코팅의 누적 길이에 걸쳐 수행한다.
- [0105] - 이미지는 이미지 처리 기술에서 널리 공지된 이진화 기술을 거쳐 그레인 또는 세공의 윤곽 대비를 높인다.
- [0106] - 각 그레인 또는 각 세공에 대해 면적 측정을 수행한다. 세공 또는 그레인 직경은 상기 그레인 또는 상기 세공에 대해 측정된 것과 동일한 면적의 완벽한 디스크의 직경에 상응하여 결정된다 (이 작업은 전용 소프트웨어, 특히 노에시스(Noesis)에서 판매하는 비실로그(Visilog)®를 사용하여 수행될 수 있음).

- [0107] 따라서 입자 또는 그레인 크기 또는 세공 직경의 분포는 통상적인 분포 곡선에 따라 수득되고 코팅을 구성하는 그레인 또는 세공의 중앙 크기가 이에 따라 결정되며, 이 중앙 크기는 각각 상기 분포를 이 중앙 크기 이상의 직경을 갖는 그레인만을 포함하는 제1 집단 및 이 중앙 크기 또는 이 중앙 직경보다 작은 직경을 갖는 그레인 또는 세공만을 포함하는 제2 집단으로 나누는 직경에 상응한다. 마찬가지로, 크기가 2 마이크로미터 이하인 세공의 부피 분율을 계산할 수 있다.
- [0108] 실시예 4에서, 측정 (중앙 그레인 크기, 다공성, 세공 직경)은 코팅을 구성하는 2개의 층 모두의 이미지를 분석하여 수행되었다.
- [0109] 각 실시예에 대한 코팅의 리튬 부식 내성은 하기 방법에 의해 평가되었다: LiOH 질량 기준 순도 >99.9%의 리튬 히드록시드 분말을 코팅이 구비된 사가르에 넣었다. 조립체는 이후 진공 상태에서 900℃의 온도로 8시간 동안 유지되는 전기로에 놓는다 (500℃/h의 속도로 900℃까지 상승, 노의 열 관성에 의해 실온으로 자연적으로 하강). 5회 사이클 후, 리튬 침투의 존재는 평균 코팅 두께와 동일한 방법에 따라 이미지 분석을 통해 관찰된다:
- [0110] - 코팅 두께에서 20 마이크로미터 깊이를 넘어 리튬 침투의 흔적이 없다면 내성은 탁월하다;
- [0111] - 20 내지 30 마이크로미터 미만의 침투 깊이에 대해 내성은 우수하다고 간주된다;
- [0112] - 30 초과 50 마이크로미터 미만의 침투 깊이에 대해 내성은 평균이라고 간주된다;
- [0113] - 50 마이크로미터 초과인 침투 깊이에 대해 내성은 보통이라고 간주된다;
- [0114] 사가르의 열 충격 내성은 하기 방법에 따라 결정되었다: 110℃에서 이전에 건조된 사가르 5개의 샘플을 노에 넣은 다음 900℃까지 가열하고, 250℃/h씩 램핑한다. 그런 다음 노를 이 온도에서 1시간 동안 유지한다. 이후 각 사가르를 노에서 신속하게 꺼내 주변 공기 (20℃)에서 20분 동안 템퍼링을 거친다. 이렇게 작업은 10회 사이클이 수행될 때까지 계속된다. 그런 다음 각 사가르를 분석하여 미세 구조, 특히 코팅의 외부 및 내부 관찰을 수행한다. 육안으로 관찰하면 외부 균열의 모양을 쉽게 식별할 수 있다. 특히, 매우 우수한 열 충격 내성은 코팅 또는 코팅과 세라믹 몸체 사이의 계면에 균열이 없는 것에 상응한다. 우수한 열 충격 내성은 하나 이상의 미세 균열이 국부적으로 존재하는 것과 상응하지만, 이는 코팅의 무결성을 위협하지 않는다.
- [0115] 침착 조건은 하기 표 1에 명시되어 있다.

[0116] [표 1]

실시에	화염 건 침착	화염 건 침착	플라즈마 토치 침착
공급 코드	순수한 알루미나	알루미나 수프라	
코드의 질량 미네랄 조성 (%)	Al ₂ O ₃ : 99.7% 기타: 0.3%	Al ₂ O ₃ : 99.9% Fe ₂ O ₃ : 0.02% SiO ₂ : 0.02% Na ₂ O: 0.01% 기타: 0.05%	-
FEPA 표준 크기	F320 (D50 = 30μm)	F500 (D50 = 13 μm)	
코드 공급 속도 (cm/분)	40	40	-
코드 직경 (mm)	4.75	4.75	-
아세틸렌의 유량 (비드 높이/bar)	1.2bar에서 HB75	1.2bar에서 HB75	-
산소의 유량 (비드 높이/bar)	4bar에서 HB65	4bar에서 HB65	-
공기 압력 (bars)	4.5	4.0	-
마스터젯® 건 기체/공기 노즐	3769/2941	3769/2952	-
분무 거리 (mm)	120	80	-
건 이동의 선형 속도 (mm/s)	300	300	-
전진 증가 (mm)	3	3	-
통과 #	5	25	-
캐소드 특징	-	-	프로플라즈마 (ProPlasma), 란타넘-도핑된 텅스텐
애노드 특징	-	-	프로플라즈마 "Std" 텅스텐 인서트를 갖는 구리 물질 직경: 6.5 mm
중앙 알루미나 분말 직경 (μm)	-	-	40 μm

[0117]

주사된 분말의 질량 화학 조성 (%)	-	-	Al ₂ O ₃ : 99.9% Fe ₂ O ₃ : 0.02% SiO ₂ : 0.02% Na ₂ O: 0.01% 기타: 0.05%
분말의 주사 속도 (g/분)	-	-	30
토치의 X-축 주사 각도 °	-	-	90
주사기 방사 거리 - 건 축 (mm)	-	-	7
주사기 직경 (mm)	-	-	1.8
운반 기체의 유량 (L/분)	-	-	아르곤/4.5
전압 (V)	-	-	69
플라즈마 아크 강도 (A)	-	-	600
주요 기체의 유량 (L/분)	-	-	40 (아르곤)
플라즈마켄 기체의 유량 (L/분)	-	-	13 (수소)

[0118]

[0119] 최종 조성 및 형태뿐만 아니라 코팅 특징은 하기 표 2에 보고되어 있다.

[0120] [표 2]

[0121]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4
	비교	본 발명	본 발명	본 발명
코팅을 수득하는 방법의 특성				
1st 침착	화염 침착 순수 알루미나	화염 침착 알루미나 수프라	플라즈마 침착	화염 침착 순수 알루미나
2nd 침착	없음	없음	없음	플라즈마 침착
코팅의 화학 조성				
Al ₂ O ₃ (%wt)	> 99	> 99	> 99	>99
SiO ₂ (%wt)	< 0.01	< 0.01	< 0.02	< 0.01
NaO ₂ (%wt)	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01

MgO (%wt)	< 0.1	< 0.1	< 0.01	< 0.1
Li ₂ O (%wt)	< 0.1	< 0.1	< 0.01	< 0.1
Fe ₂ O ₃ (%wt)	< 0.01	< 0.01	< 0.02	< 0.01
ZrO ₂ (%wt)	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
HfO ₂ (%wt)	< 0.1	< 0.1	< 0.01	< 0.1
Y ₂ O ₃ (%wt)	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Cr ₂ O ₃ +ZnO+Fe ₂ O ₃ +CuO(%wt)	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Na ₂ O + K ₂ O	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
이미지 분석에 의한 코팅 특징				
평균 두께 (μm)	150	230	130	280
중앙 그레인 크기	23	10	25	24
총 다공도 (%)	8.3	14.3	8.1	8.2
세공의 부피 분율 % ≥ 2 μm	2.7	1.4	1.4	2.0
D ₅₀ : 중앙 직경 (μm)	1.0	0.8	0.7	측정되지 않음
세공의 D ₉₀ (μm)	4.3	2.0	2.3	측정되지 않음
D ₁₀₀ : 최대 세공 직경 (μm)	8.0	5.1	3.0	5.5
사가르 및 그의 코팅의 성능 테스트				
침착 후 외관	균열 없음	균열 없음	균열 없음	균열 없음
열 충격 내성	매우 우수	우수	우수	매우 우수
LiOH 부식 내성	중간	우수	탁월	탁월

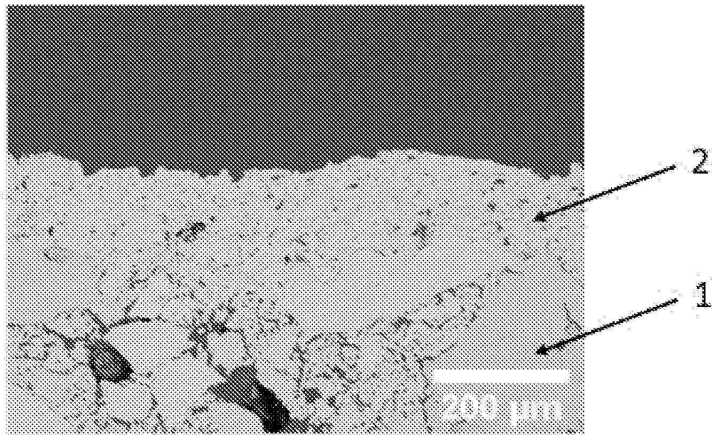
[0122]

[0123] 본 발명에 따른 실시예는, 비교예 1과는 달리 이미지 분석으로 측정 시, 2.5% 미만인 2 마이크로미터 이상의 세공 부피 분율을 갖는 코팅으로, 침착 후 만족스러운 외관, 우수하거나 심지어 탁월한 열 충격 내성 및 우수하거나 탁월한 부식 내성을 나타낸다. 본 발명에 따른 실시예는 소성 후 접착력이 거의 없지만, 사가르는 5회의 리튬 부식 테스트 후 코팅의 상당한 열화 없이 붙어내거나 끊어서 용이하게 세척할 수 있다. 실시예 4는 침착물의 중첩의 경우, 코팅된 최종 장비의 성능 또한 상기 인용된 독특한 기준에 따라 달라짐을 나타낸다.

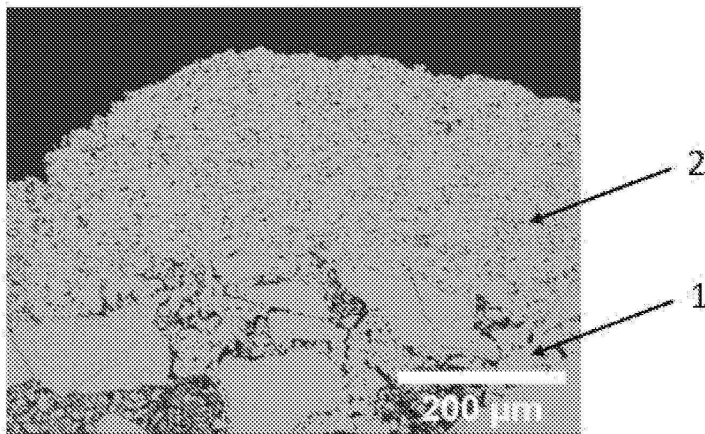
[0124] 물론, 본 발명은 기재되고 도시된 실시양태에 제한되지 않는다.

도면

도면1



도면2



도면3

