



(21) 申请号 202280085335.0

(22) 申请日 2022.12.23

(30) 优先权数据

FR2114403 2021.12.23 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.06.21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2022/052495 2022.12.23

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/118767 FR 2023.06.29

(71) 申请人 欧洲技术研究圣戈班中心

地址 法国库伯瓦

(72) 发明人 H·萨德 A·阿利曼特

J·布鲁林

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

专利代理师 韦欣华 张华

(51) Int.Cl.

C04B 41/45 (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 41/00 (2006.01)

C04B 41/87 (2006.01)

F27B 14/10 (2006.01)

F27D 5/00 (2006.01)

H01M 4/139 (2006.01)

G23C 4/11 (2006.01)

G23C 4/134 (2006.01)

G23C 4/02 (2006.01)

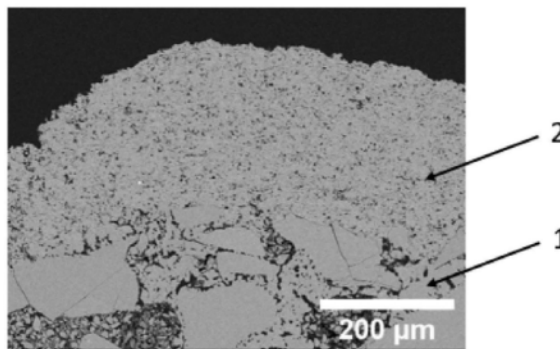
权利要求书2页 说明书10页 附图2页

(54) 发明名称

具有受控孔隙率涂层的碱性粉末窑具

(57) 摘要

一种用于包含碱金属特别是锂的粉末的窑具,包括形成用于所述粉末的腔体或容器的多孔陶瓷体,其中所述陶瓷体的开孔率为10%至40%并且等效孔径为0.5至25微米,并且在其内表面的至少一部分上涂覆有陶瓷涂层,所述涂层包括选自氧化铝、任选地包含硅任选的硅的铝酸锂、镁铝尖晶石、氧化锆(优选稳定化)、氧化钪、氧化钇的化合物;平均厚度为50至500微米;总孔隙率小于15体积%,并且直径大于或等于2微米的孔隙的体积分数小于2.5%。



1. 一种用于包含碱金属特别是Li的粉末的窑具,其包括形成用于所述粉末的腔体或容器的多孔陶瓷体,其中所述陶瓷体在其内表面的至少一部分上涂覆有陶瓷涂层,其中:

a) 所述多孔陶瓷体的开孔率为10%至40%,并且等效孔径为0.5微米至25微米,通过汞和体积孔隙率测定法测得;

b) 所述涂层具有以下特性:

-其包含层并且优选由层组成,所述层包含选自氧化铝、任选包含硅的铝酸锂,特别是 LiAlO_2 、 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Li}_3\text{AlSiO}_5$ 、 $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ 、 LiAlSiO_4 、镁铝尖晶石、氧化锆(优选稳定化)、氧化钪、氧化钇的化合物;

-其平均厚度为50至500微米;

-其总孔隙率小于15体积%;

-其直径大于或等于2微米的孔隙的体积分数小于2.5%。

2. 根据权利要求1所述的窑具,其中所述陶瓷涂层的中值孔径 d_{50} 为0.1微米至5微米。

3. 根据权利要求1或2所述的窑具,其中所述陶瓷涂层的孔径 d_{90} 小于2.5微米。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的窑具,其中所述陶瓷涂层的晶粒的平均晶粒尺寸为5至100微米。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的窑具,所述陶瓷涂层中除 Li_2O 以外的碱金属氧化物的质量含量小于0.5%。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的窑具,其中所述陶瓷涂层中 SiO_2 的质量含量小于0.5%。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的窑具,其中所述涂层中的氧化物 $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{ZnO}+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{CuO}$ 的质量含量之和小于0.5%。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的窑具,其中所述陶瓷涂层中除 Al_2O_3 、 MgO 、 Li_2O 、 Y_2O_3 、 ZrO_2 、 HfO_2 之外的氧化物的质量含量小于1%。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的窑具,其中所述陶瓷涂层中 Al_2O_3 的质量含量大于98%。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的窑具,其中所述多孔陶瓷体包含氧化铝、氧化锆、氧化镁、莫来石、堇青石、硅的碳化物和/或氮化物或氮氧化物、氮化硼、碳化硼或二硅化钼。

11. 根据前述权利要求中任一项所述的窑具,其中所述多孔陶瓷体包括陶瓷基体复合材料,优选由陶瓷基体复合材料组成。

12. 根据前述权利要求中任一项所述的窑具,其中所述多孔陶瓷体中氧化物 $\text{ZrO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2+\text{MgO}$ 的质量含量之和大于95%。

13. 根据前述权利要求中任一项所述的窑具,其中所述多孔陶瓷体的壁厚为3至30mm。

14. 一种制造根据前述权利要求中任一项所述的窑具的方法,其中所述多孔陶瓷体通过热喷涂涂覆有涂层,其中用于喷涂的陶瓷颗粒中氧化物 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MgO}+\text{Li}_2\text{O}+\text{Y}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2+\text{HfO}_2$ 的质量含量之和大于99.9%。

15. 根据前述权利要求所述的制造窑具的方法,其中所述颗粒群的中值直径为10至50微米。

16. 根据权利要求1至13中任一项所述的窑具用于热处理制造电池用的碱金属粉末,特

别是包含锂的碱金属粉末的用途。

具有受控孔隙率涂层的碱性粉末窑具

技术领域

[0001] 本发明涉及窑具领域,特别是用于电池制造用碱性粉末热处理的容器、坩埚或匣钵。这些粉末特别是用于制造构成最新一代电池的阴极的锂基粉末。

现有技术

[0002] 对锂离子电池的需求不断增加。它们中的很多都包括由包含锂的氧化物,特别是金属或多种锂化过渡金属的氧化物,特别是 LiFePO_4 (或LFP)、 LiMn_2O_4 (或LMO) 或锂镍钴锰 (或NMC) 氧化物制成的部件 (通常是阴极)。

[0003] 阴极通常通过将一种或多种碱金属过渡金属 (特别是锂化金属) 的氧化物粉末成型来制造。

[0004] 在制造所述粉末的常规方法中,制备氧化物的混合物和/或不同的氧化物前体,然后在 800°C 以上的温度下进行热处理,使得能够进行金属或多种碱金属过渡金属的氧化物的固相合成。

[0005] 在所述热处理过程中,将混合物放置在窑具中,特别是匣钵中。对于含有锂化粉末的窑具而言,合成所述粉末以及所述混合物,特别是含锂元素的条件特别严格。

[0006] 例如在申请US2021269365A1中描述的单片式坩埚的已知解决方案在其寿命方面仍然是完美的。

[0007] 通过组装不同的板材而形成的窑具解决方案,例如由W02021151917A1所公开的那些,使得能够调整和更换容器中受力最大的某些部件,但实施起来仍然复杂。

[0008] 在公开文本CN112537967A中提出了其它解决方案,特别是修复解决方案,包括例如通过冷喷涂悬浮液来沉积层,该悬浮液的配方包括氧化铝、石英、氧化钛、碳化钨、烧结剂和成型剂。CN111233482A也提出了一种具有烧结涂层的匣钵,该烧结涂层由包括碳化硅、氧化镁、滑石和石墨的沉积矿物配方形成。但该涂层的耐腐蚀性不足。

[0009] KR20020050390A建议一种氧化铝匣钵,其涂覆有30至 $500\mu\text{m}$ 的氧化锆的沉积物,然后在 400 至 1500°C 下烧结,以提高涂层对铁氧体或钛酸钡粉末的耐化学性。

[0010] KR20010045759A提供一种氧化铝匣钵,其提供有以特定角度通过热喷涂沉积的30至 $1000\mu\text{m}$ 的粗糙氧化锆层,以降低沉积成本并提高涂层的机械性能。

[0011] 虽然采用通过等离子体喷涂获得的后一种涂层溶液可提高耐腐蚀性,但这些溶液的性能因而对于最具腐蚀性的碱金属粉末而言仍然不足。

[0012] 因此需要一种用于碱金属粉末,特别是锂粉末的窑具,其在以下各种要求之间具有更好的折衷:

[0013] -窑具涂层在使用过程中的稳定性,以消除待烧制粉末受到污染的任何可能性;

[0014] -热处理过的粉末抽空后和重新用于烧制新的碱性粉末之前易于清洁;

[0015] -使用过程中耐热应力性 (特别是由于热震和循环而引起的开裂)。

[0016] 发明概述

[0017] 本发明的目的是提出能够至少部分地满足这种需要的窑具,特别是对于可以易于

重复使用的坩埚或匣钵形式的容器,其具有很强的耐碱金属腐蚀性,且特别是耐锂腐蚀性,并且具有很强的抗热震和循环性。

[0018] 为此,本发明涉及一种用于包含碱金属(特别是锂)的粉末的窑具,其能够用于热处理制造电池用的包含碱性粉末的填料,其包括形成用于所述粉末的腔体或容器的多孔陶瓷体,其中所述陶瓷体在其内表面的至少一部分上涂覆有陶瓷涂层,其中:

[0019] a) 所述多孔体的开孔率为经汞和体积孔隙率测定法(mercury and volume porosimetry)测得的10%至40%,且孔隙的等效直径或中值直径为0.1至25微米,优选为0.5至25微米;优选地,所述多孔体的开孔率为10%至30%,更优选为10%至20%;

[0020] b) 所述涂层具有以下特性:

[0021] -其包括包含选自以下的化合物的层,并且优选地由该层组成:氧化铝、任选地包含硅的铝酸锂,特别是 LiAlO_2 、 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Li}_3\text{AlSiO}_5$ 、 $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ 、 LiAlSiO_4 、镁铝尖晶石、氧化锆(优选稳定化)、氧化钪、氧化钇。优选地,所述化合物选自氧化铝、任选地包含硅的铝酸锂,特别是 LiAlO_2 、 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Li}_3\text{AlSiO}_5$ 、 $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ 、 LiAlSiO_4 、镁铝尖晶石;

[0022] -其平均厚度为50至500微米;优选100至300微米;

[0023] -其总孔隙率小于15体积%;优选小于12体积%,优选小于10体积%;

[0024] -直径大于或等于2微米的孔隙的体积分数小于2.5%;优选小于2.2%,优选小于2%。

[0025] 根据本发明的优选实施方案,如果合适,其可以相互组合:

[0026] -所述陶瓷涂层的中值孔径 d_{50} 为0.1至1.5微米。优选地,所述陶瓷涂层的中值孔径 d_{50} 大于0.5微米和/或小于1微米;

[0027] -所述材料的孔径 d_{90} 小于2.5微米;

[0028] -所述陶瓷涂层的晶粒的中值尺寸为5至100微米。优选地,所述尺寸大于10微米和/或小于70微米,优选小于50微米,优选小于30微米;

[0029] -所述陶瓷涂层中除 Li_2O 以外的碱金属氧化物的质量含量小于0.5%。具体地,所述陶瓷涂层中 Na_2O 和/或 K_2O 的质量含量优选小于0.5%,优选小于0.2%,优选小于0.1%。

[0030] -所述陶瓷涂层中 SiO_2 的质量含量小于0.5%,优选小于0.2%,更优选小于0.1%。

[0031] -所述陶瓷涂层的化学组成为能够与碱性粉末反应的金属氧化物 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 ZnO 或 CuO ,使得所述涂层中氧化物 $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{ZnO}+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{CuO}$ 的质量含量之和小于0.5%。具体地,所述陶瓷涂层中 Fe_2O_3 的质量含量小于0.5%,优选小于0.2%。

[0032] -所述陶瓷涂层中除 Al_2O_3 、 MgO 、 Li_2O 、 Y_2O_3 、 ZrO_2 、 HfO_2 之外的氧化物的质量含量小于1%,优选小于0.5%;甚至更优选小于0.2%;

[0033] -所述陶瓷涂层中 Al_2O_3 的质量含量大于98%,优选大于98.5%,优选大于99.0%,更优选大于99.5%。

[0034] -所述多孔陶瓷体包括氧化铝、氧化锆、氧化镁、莫来石、堇青石、硅的碳化物和/或氮化物或氮氧化物、氮化硼、碳化硼或二硅化钼。优选地,所述多孔陶瓷体包括氧化铝、氧化锆、氧化镁、莫来石、堇青石、硅的碳化物和/或氮化物或氮氧化物;

[0035] -所述多孔陶瓷体包括陶瓷基复合材料并且优选由陶瓷基体复合材料组成。优选地,陶瓷基体包括氧化铝、氧化锆、氧化镁、莫来石、堇青石、硅的碳化物和/或氮化物或氮氧化物,包括 SiAlON 和 Si_2ON_2 、氮化硼(BN)、碳化硼(B_4C)或二硅化钼(MoSi_2)。优选地,所述基

体包括氧化铝、氧化锆、氧化镁、莫来石、堇青石、硅的碳化物和/或氮化物或氮氧化物；所述陶瓷基体复合材料优选地包括氧化铝和/或莫来石和/或SiC和/或碳的纤维；

[0036] -所述多孔陶瓷体中氧化物 $ZrO_2+Al_2O_3+SiO_2+MgO$ 的质量含量之和大于95%，优选大于98%，优选大于99%。

[0037] -所述多孔陶瓷体的壁厚优选为3至30mm，优选为5至15mm。

[0038] 如本文其余部分更详细地解释的，根据本发明的具有提供有受控孔隙率涂层的多孔陶瓷体的窑具解决了前述技术问题，因为其具有优异的耐腐蚀性并且与碱金属（特别是锂，尽管存在热机械应力，然而仍保持对窑具的附着力）的附着力非常低，这使其使用寿命得到延长。

[0039] 根据所述窑具且特别是其陶瓷涂层的其它任选和有利的附加特征，如果需要，这些特征可以相互组合：

[0040] -所述陶瓷涂层的最大孔径(D_{100})小于7微米；

[0041] -所述陶瓷涂层的中值孔径 D_{50} 为0.1至5微米，特别是0.5至5微米，更优选0.5至1.5微米；

[0042] -通过对抛光后切片用扫描电子显微镜观察进行的图像分析测得的所述陶瓷涂层的中值晶粒尺寸为10至100微米，优选大于或等于20微米和/或小于70微米，甚至更优选为20微米至50微米；

[0043] -所述陶瓷涂层的厚度小于500微米，优选小于400微米，优选小于300微米和/或大于50微米，优选大于100微米；

[0044] -构成所述陶瓷涂层的材料优选主要为氧化铝；

[0045] -所述涂层通过热喷涂获得，

[0046] -所述涂层由两个层组成，优选具有相似的化学组成，即对于其组成元素而言，化学组成差异小于5%；

[0047] 根据其它任选和有利的附加特征，所述窑具的所述多孔陶瓷体可以适当组合：

[0048] -单片形式的所述多孔陶瓷体特别好地适合于分别在碱性粉末的热处理之前和之后用于自动装载和卸载过程；

[0049] -所述多孔陶瓷体优选在其至少50%或60%，特别是80%或90%，或甚至在其整个内表面上涂覆如上定义的涂层；

[0050] -所述陶瓷体通常包括底部和壁；

[0051] -所述陶瓷体包含很少或不包含游离二氧化硅，即未与其它氧化物结合的二氧化硅(SiO_2)，例如莫来石或堇青石形式的二氧化硅；

[0052] -所述多孔陶瓷体中碱金属氧化物的质量含量小于1%。特别地， Na_2O 含量小于0.5%；

[0053] -所述多孔陶瓷体中碱土氧化物的质量含量小于1%。特别地， K_2O 或 CaO 含量小于0.5%；

[0054] -由能够与碱性粉末反应的各种金属氧化物制成的所述多孔陶瓷体的化学组成使得下列各氧化物 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 ZnO 或 CuO 的质量含量均小于1%。为了提高构成陶瓷体的材料的性能，陶瓷体中这些氧化物中每一种的含量优选小于0.5重量%；

[0055] -通过压汞法测得的所述多孔陶瓷体的中值孔径为0.1至10 μm ；

[0056] -所述多孔陶瓷体的体积优选为至少 1dm^3 ,特别是 2dm^3 或大于 3dm^3 。

[0057] 本发明还涉及一种制造根据本发明的窑具的方法,其中,通过热喷涂沉积多个叠加的熔融颗粒层,然后将其通过冷却固化来形成涂层。在本领域技术人员已知的技术中,火焰喷涂和等离子体喷涂是优选的。

[0058] 特别地,根据制造上述本发明的窑具的方法,其中,多孔陶瓷体通过热喷涂涂覆有所述涂层,喷涂用的陶瓷颗粒中氧化物 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MgO}+\text{Li}_2\text{O}+\text{Y}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2+\text{HfO}_2$ 的质量含量之和大于99.9%。

[0059] 根据一个可行的实施方案,所述颗粒群的中值直径为10至50微米,优选大于10微米和/或小于或等于40微米。优选地,颗粒直径的比率 $(D_{90}-D_{10})/D_{10}$ 小于3,优选小于2。

[0060] 多孔陶瓷体,优选匣钵或坩埚,通过本领域技术人员已知的常规技术获得。

[0061] 根据一个可行的实施方案,多孔陶瓷体由Saint-Gobain Performance Ceramics&Refractories销售的材料 **Alundum®** AN199B制成。根据另一个实施方案,多孔陶瓷体的材料为 Si_3N_4 结合的SiC,通常通过反应烧结获得,例如由Saint-Gobain Performance Ceramics&Refractories销售的 **N-durance®**材料制成。多孔陶瓷体例如可以通过对由含有硅和/或氮化硅粉末的混合物或悬浮液制成的预制件进行反应烧结而获得,特别是申请WO 2007/148986、WO 2004/016835或WO 2012/084832中描述的技术。

[0062] 根据本发明的涂层可通过热喷涂获得,所述热喷涂包括至少部分地熔融喷涂到多孔陶瓷体上的颗粒。颗粒混合物优选含有非常低的杂质,使得特别是 SiO_2 、 Na_2O 、 K_2O 、 Cr_2O_3 、 ZnO 、 CuO 和 Fe_2O_3 的含量水平非常小。特别是氧化物 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MgO}+\text{Li}_2\text{O}+\text{Y}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2+\text{HfO}_2$ 的质量含量之和大于99.9%,特别有利于更好地控制将熔融颗粒喷涂到多孔陶瓷体上之后的凝固-重结晶阶段。

[0063] 喷雾颗粒群的质量含量中的 $\text{SiO}_2+\text{Na}_2\text{O}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ 氧化物的质量含量之和优选小于0.05%。这有利地使得可以控制晶粒边界并确保涂层的完美附着。

[0064] 优选地,待喷涂颗粒群的中值直径为20至40微米。这样的范围特别适合于获得具有最佳性能的根据本发明涂层的晶粒尺寸。

[0065] 根据一种可行的方式,沉积涂层的方法包括通过火焰进行热喷涂,包括从线材(cord)喷射颗粒,所述线材通过喷枪的火焰的前方,在喷枪内产生乙炔和氧气的气态混合物,从而至少部分地熔融线材的陶瓷颗粒。通常,由Saint-Gobain Coating Solutions提供的Alumina Supra **Flexicord®**型线材特别合适,因为线材的氧化铝颗粒直径(颗粒群的中值直径为10至15微米)以及氧化铝晶粒的纯度非常高(>99.9% Al_2O_3)。 **Master Jet®**型火焰枪特别适合这种类型的喷涂。

[0066] 根据另一种可行的实施方案,涂层的沉积包括等离子体喷涂,例如使用类似于EP2407012B1的图1所示的Proplasma焰炬,并进料有陶瓷粉末,例如纯度大于99%且中值直径为10至100微米的氧化铝粉末。

[0067] 无论采用何种喷涂方法,由多孔陶瓷体形成的基材都需要预热至200至400°C之间的温度,优选在空气中和大气压下进行。进行喷涂时热喷涂工具的轴线垂直于表面,进行平移和重叠锯齿状运动。

[0068] 然后将经涂覆的多孔陶瓷体放入200至400°C之间的烘箱中,优选在空气中,并进

行小于200°C/h的受控温降。

[0069] 根据一个可行的实施方案,可进行多次沉积,但优选地,在沉积第一层之后,多孔陶瓷体在炉中温度稳定在200至400°C之间,然后再沉积第二层。

[0070] 本发明还涉及如上所述的根据本发明的窑具用于热处理制造电池用的碱金属粉末(特别是包含锂的粉末)的用途。

[0071] 附图简述

[0072] 参照以下由图1至图3所示的非限制性实例,可以更好地理解本发明。

[0073] 图1至图3分别示出了实施例1至实施例3的具有其涂层2的多孔陶瓷体1的横截面。

[0074] 定义

[0075] -为了清楚起见,即使实际上不存在,也使用相应的简单氧化物的化学式来表示这些氧化物在组合物中的含量水平。例如,“SiO₂”或“Al₂O₃”是指所述组合物中这些氧化物的含量,而表述“二氧化硅”和“氧化铝”用于表示实际存在的且分别由SiO₂和Al₂O₃组成的这些氧化物的相。

[0076] 通常根据测得的含量,采用X射线或ICP荧光分析来确定氧化物。

[0077] -除非另有说明,所有氧化物的含量均为以氧化物为基准的质量百分比。根据行业的通常惯例,金属元素的氧化物的质量含量是指以最稳定的氧化物形式表示的该元素的总含量。

[0078] -当没有故意添加HfO₂时,HfO₂不能与ZrO₂化学分离。这是因为这种氧化物总是以通常小于5%,通常小于2%的质量含量天然存在于氧化锆源中。对称地,在有意添加HfO₂的过程中,不可避免地会存在氧化锆杂质。为了清楚起见,氧化锆和痕量氧化铪的总含量可以互换地表示为“ZrO₂”或“ZrO₂+HfO₂”,对于“HfO₂”反之亦然。

[0079] -氧化物含量之和并不意味着所有这些氧化物的存在。

[0080] -“赛隆”,SiAlON,是至少元素Si、Al和N的氮氧化物的化合物,特别是符合下列公式之一的化合物:

[0081] -Si_xAl_yO_uN_v,其中:

[0082] -x大于或等于0

[0083] -y大于或等于0

[0084] -u大于0

[0085] -v大于0

[0086] -x+y>0

[0087] -Me_xSi_{12-(m+n)}Al_(m+n)O_nN_{16-n},其中0≤x≤2,Me为选自镧系元素、Fe、Y、Ca、Li阳离子及其混合物中的阳离子,0≤m≤12,0≤n≤12且0<n+m≤12,通常称为“α'-SiAlON”或“SiAlON-α”。

[0088] -“陶瓷基体复合材料”或“CMC”通常理解为由陶瓷纤维通过陶瓷基体刚性连接在一起而构成的产品。

[0089] -“陶瓷”理解是指既不是金属也不是有机的产品。在本发明的上下文中,氧化物玻璃和碳被视为陶瓷产品。

[0090] -“涂层”是指(一种或多种)材料的一个或多个层。所述层中的至少一个层,特别是包含选自氧化铝、铝酸锂、镁铝尖晶石、氧化锆的化合物的层,优选通过例如钇、二氧化铪、

氧化钇稳定化。该层可以是陶瓷体的反应和通过热喷涂将颗粒沉积在所述陶瓷体的表面上的结果。

[0091] -除非另有说明,术语“孔隙”是指所有孔隙。

[0092] -陶瓷体的孔隙率和孔隙尺寸可采用压汞孔隙率计应用标准ISO 15901-1:2005第1部分中提到的Washburn定律来测定。通过约 1cm^3 的立方体形样品,压汞孔隙率计可以按体积确定孔隙的体积分布,也就是说,对于每个孔隙尺寸,可以确定具有该尺寸的孔隙所占据的体积。因此,可以确定与陶瓷体的孔隙群中值尺寸的第50个百分位数对应的等效直径(也称为中值孔隙直径 D_{50})。该尺寸将所述群体按体积分成两组:一组代表50%的孔隙体积,其孔隙具有小于该中值尺寸的尺寸,而另一组代表50%的孔隙体积,其孔隙具有大于或等于所述中值尺寸。

[0093] -通过分析在放大倍数为至少1000、优选等于2000的扫描电子显微镜下观察到的横截面图像来确定涂层的孔隙或晶粒的尺寸或直径或者多孔陶瓷体的晶粒的尺寸。每个晶粒或孔隙的面积和直径通过常规图像分析技术从图像中获得,任选地在对图像进行二值化或分割之后获得,以增加其对比度。由此推导出按百分比(按数量)计的晶粒直径分布或按百分比(按体积)计的孔隙分布,从中提取出对应于百分位数 D_{50} 的晶粒或孔隙的中值直径。还可以从该分布中确定晶粒(或孔隙)群直径的百分位数 D_{10} 和 D_{90} 或 D_{100} ,它们是通过所述涂层横截面或多孔陶瓷体进行图像分析而获得的按数量计的晶粒(或按体积计的孔隙)以递增顺序分类的直径累积分布曲线上分别对应于10%和90%或100%百分比的晶粒(或孔隙)直径。通过对体积孔隙分布曲线进行积分,可以推导出涂层或多孔陶瓷体的孔隙体积或总孔隙率。根据这种累积孔隙体积分布,还可以计算出大于或等于预定孔隙尺寸的孔隙的体积分数,特别是所述涂层中直径大于或等于2微米的孔隙的体积分数。

[0094] “包括”应当被非限制性地解释,在除了所指出的元素之外还可以存在其它元素的意义。

实施例

[0095] 下列实施例提供为说明性的,并不限制本发明的范围。

[0096] 供应由Saint-Gobain Performance Ceramics&Refractories销售的Alundum®AN199B材料(化学组成 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%;其它氧化物:0.3%)制成的具有尺寸为 $200*200*100\text{mm}^3$ 的整体方形横截面和10mm壁厚 的匣钵。根据上面描述的压汞法技术测得的该材料的开孔率为约16%(按体积),且其中值孔径为约5微米。

[0097] 根据第一实施例(比较实施例1),将第一系列的十个匣钵在炉中预热至 300°C 的温度,然后使用Master Jet®型焰枪通过热喷涂而在其内表面(侧面和底部)上涂覆氧化铝涂层,该焰枪进料有由Saint-Gobain Coating Solutions提供的Flexicord Pure Alumina®(参考代码为982101147000)线材。将匣钵放入 300°C 的烘箱中,进行受控的 $100^\circ\text{C}/\text{h}$ 的温降。

[0098] 根据第二实施例(根据本发明的实施例2),与先前的实施例不同,在第二系列的十个匣钵上,使用Master Jet®型焰枪沉积该层,该焰枪进料有由Saint-Gobain Coating

Solutions提供的Flexicord Alumina Supra®线材(参考编号982101347000)。将匣钵放入300°C的烘箱中,进行受控的100°C/h的温降。

[0099] 根据第三实施例(根据本发明的实施例3),一系列十个匣钵使用类似于W02014/083544的EP2407012B1的图1中所示的Proplasma®焰炬,通过热喷涂在其内表面(侧面和底部)上涂覆有氧化铝涂层,该焰炬进料有氧化铝粉末。通过匣钵形成的基材已预热至300°C的温度。进行等离子体喷涂时热喷涂工具的轴线垂直于表面,进行平移和重叠锯齿状运动。等离子体喷涂涂层之后,涂层气体的冷却是免费的。

[0100] 根据第四个实施例(根据本发明的实施例4),在一系列十个匣钵上,以类似于实施例1的方式沉积中间层,然后以类似于实施例3的方式通过等离子体喷涂沉积第二层。等离子体喷涂涂层之后,涂层气体的冷却是免费的。

[0101] 表征方法和性能测试:

[0102] 通过扫描电子显微镜观察确定整个涂层的平均厚度。

[0103] 构成涂层的晶粒和孔隙的尺寸包括连续的以下步骤,这是本领域的常规:

[0104] 从窑具以横截面(即整个壁的厚度)拍摄了一系列五张SEM图像。为了更加清晰,图像是在材料的抛光部分上制作的。为了获得代表整个样品的数值,图像采集是在至少等于1.5厘米的涂层累计长度上进行的。

[0105] -对图像进行二值化技术处理,该技术在图像处理技术中是众所周知的,以增加晶粒或孔隙轮廓的对比度。

[0106] -对于每个晶粒或每个孔隙,进行其面积测量。确定孔隙或晶粒的直径,其对应于与测量的所述晶粒或所述孔隙的面积相同的完美圆盘的直径(该操作可使用专用软件,特别是Noesis销售的Visilog®来执行)。

[0107] 因此,根据常规分布曲线获得颗粒或晶粒尺寸或孔径的分布,并由此确定构成涂层的晶粒或孔隙的中值尺寸,该中值尺寸分别对应于将所述分布划分为仅包含直径大于或等于该中值尺寸的晶粒的第一群体和仅包含直径低于该中值尺寸或该中值直径的晶粒或孔隙的第二群体的直径。同样地,可以计算出尺寸小于或等于2微米的孔隙的体积分数。

[0108] 在实施例4中,通过分析构成涂层的两个层的图像来进行测量(中值晶粒尺寸、孔隙率、孔径)。

[0109] 通过以下方法评价每个实施例的涂层的耐锂腐蚀性:将纯度>99.9%(以LiOH质量计)的氢氧化锂粉末放置在提供有涂层的匣钵中。然后将组件放入真空电炉中,在900°C的温度下维持8小时(以等于500°C/h的速度升至900°C,然后利用炉的热惯性自然降至室温)。经过五次循环后,根据与用于平均涂层厚度的相同的方法通过图像分析观察到锂渗透的存在:

[0110] -如果在涂层厚度中超过20微米深度没有锂渗透的痕迹,则抗性优异;

[0111] -对于渗透深度为20至小于30微米,认为抗性是良好的;

[0112] -对于渗透深度大于30微米且小于50微米,认为抗性是平均水平;

[0113] -对于渗透深度大于50微米,认为抗性是平庸的;

[0114] 匣钵的抗热震性根据下列方法测定:将预先在110°C下干燥的五个匣钵样品放入炉中,然后加热至900°C,以250°C/h的速率升温。然后将炉维持在这个温度下一个小时。然

后将每个匣钵快速从炉中取出,以在环境空气(20°C)中回火20分钟。如此操作持续,直至进行十次循环。然后对每个匣钵进行分析,观察其内部和外部的微观结构,特别是涂层的微观结构。通过肉眼观察可以很容易地识别出外部裂纹的出现。特别地,非常好的抗热震性对应于涂层中或涂层和陶瓷体之间的界面处没有裂纹。良好的抗热震性对应于局部存在一个或多个微裂纹,但这些微裂纹不会威胁涂层的完整性。

[0115] 沉积条件如下表1所示。

[0116] [表1]

实施例	焰枪沉积	焰枪沉积	等离子体焰炬沉积
供应线材	纯氧化铝	氧化铝 同上	
线材的质量矿物组成 (%)	Al ₂ O ₃ : 99.7% 其它: 0.3%	Al ₂ O ₃ : 99.9% Fe ₂ O ₃ : 0.02% SiO ₂ : 0.02% Na ₂ O: 0.01% 其它: 0.05%	-
FEPA 标准尺寸	F320 (D ₅₀ =30μm)	F500 (D ₅₀ =13μm)	
[0117] 线材进料速度 (cm/min)	40	40	-
线材径(mm)	4.75	4.75	-
乙炔流量(珠高/巴)	HB75 1.2bar 下	HB75 1.2bar 下	-
氧气流速(珠高/巴)	HB65 4bar 下	HB65 4bar 下	-
气压(巴)	4.5	4.0	-
Masterjet®枪 气体/空气喷嘴	3769/2941	3769/2952	-
喷涂距离(mm)	120	80	-

[0118]

枪移动的线速度 (mm/s)	300	300	-
前进增量(mm)	3	3	-
通过次数	5	25	-
阴极特性	-	-	ProPlasma, 掺铜钨
阳极特性	-	-	ProPlasma“Std” 具有钨嵌件的铜材料 直径: 6.5 毫米
氧化铝粉末中值直径 (μm)	-	-	40 微米
喷射粉末的质量化学组成(%)	-	-	Al ₂ O ₃ : 99.9% Fe ₂ O ₃ : 0.02%。 SiO ₂ : 0.02% Na ₂ O: 0.01% 其它: 0.05%
粉末喷射速率(g/min)	-	-	30
喷射角度% 焰炬的 X 轴	-	-	90
喷射器径向距离-枪轴 (mm)	-	-	7
喷射器直径(mm)	-	-	1.8
载气流量(L/min)	-	-	氩气/4.5
电压(V)	-	-	69
等离子体弧强度(A)	-	-	600
一次气体流量(L/min)	-	-	40(氩气)
等离子体气体流量 (L/min)	-	-	13(氢)

[0119] 最终组成和形态以及涂层性能如下表2所示。

[0120] [表2]

[0121]

	实施例 1:	实施例 2:	实施例 3:	实施例 4:
	比较	发明	发明	发明
获得涂层的方法的特征				
第一次沉积	火焰沉积 纯氧化铝	火焰沉积 氧化铝 同 上 (Alumina supra)	等离子体沉 积	火焰沉积 纯氧化铝
第二次沉积	否	否	否	等离子体沉

				积
涂层的化学组成				
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
NaO ₂ +K ₂ O	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
通过图像分析涂层特征				
平均厚度(μm)	150	230	130	280
中值晶粒尺寸	23	10	25	24
总孔隙率(%)	8.3	14.3	8.1	8.2
≥ 2 μ m 的孔隙的体积 分数 以百分比计	2.7	1.4	1.4	2.0
D ₅₀ : 中值直径(μm)	1.0	0.8	0.7	未测得
孔隙的 D ₉₀ (μm)	4.3	2.0	2.3	未测得
D ₁₀₀ : 最大孔径(μm)	8.0	5.1	3.0	5.5
匣钵及其涂层的性能测试				
沉积后外观	无裂纹	无裂纹	无裂纹	无裂纹
抗热震性	非常好	良好	良好	非常好
耐 LiOH 腐蚀性	平庸	良好	优异	优异

[0123] 根据本发明的实施例,通过图像分析测得,涂层中大于或等于2微米的孔隙体积分数小于2.5%,与比较例1不同,显示出沉积后令人满意的外观、良好或甚至非常好的抗热震性能以及良好或优异的耐腐蚀性。根据本发明的实施例在烧制后具有很小的附着力,尽管匣钵容易通过吹或刮清洁,并且在5次锂腐蚀测试之后涂层没有明显劣化。实施例4表明,在沉积物叠加的情况下,经涂覆的最终窑具的性能也取决于上面引用的区别标准。

[0124] 当然,本发明不限于所描述和所示的实施方案。

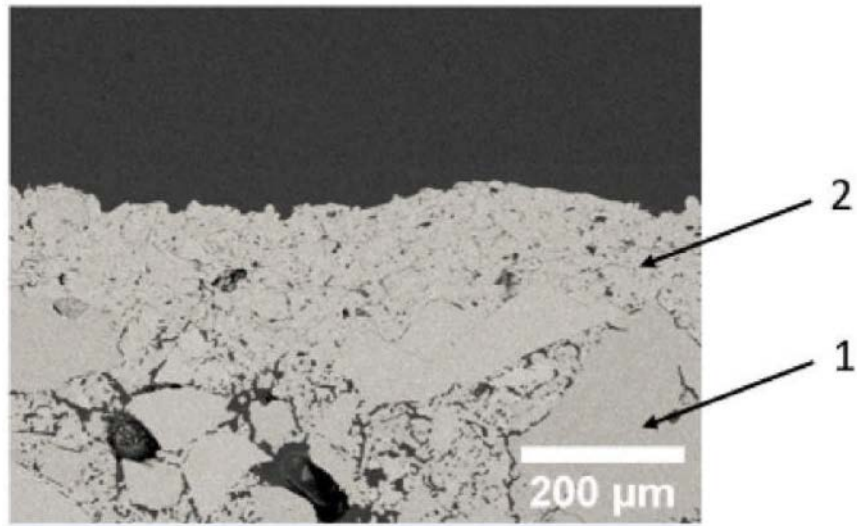


图1

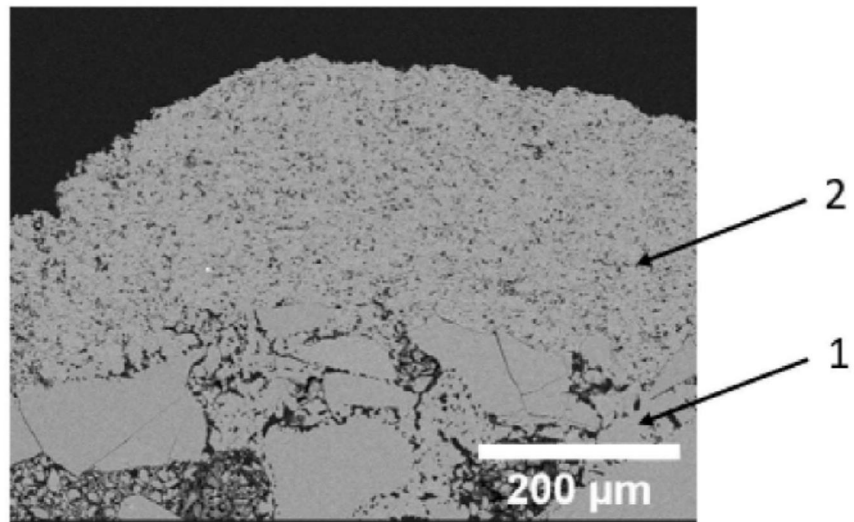


图2

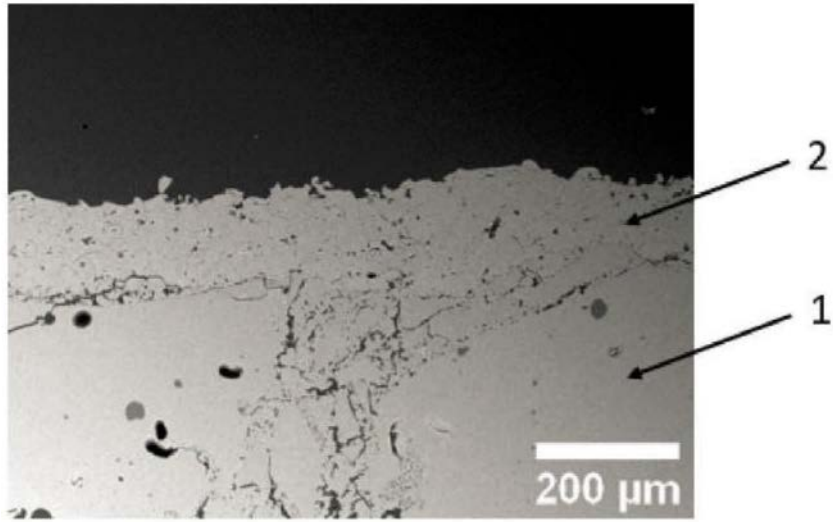


图3