



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116023170 A

(43) 申请公布日 2023.04.28

(21) 申请号 202210907998.8

(22) 申请日 2022.07.29

(30) 优先权数据

17/510,497 2021.10.26 US

(71) 申请人 波音公司

地址 美国伊利诺斯州

(72) 发明人 托马斯·卡尔·佐齐斯

尼古拉斯·A·科托夫

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限

责任公司 11240

专利代理人 李小爽

(51) Int.Cl.

C04B 41/89 (2006.01)

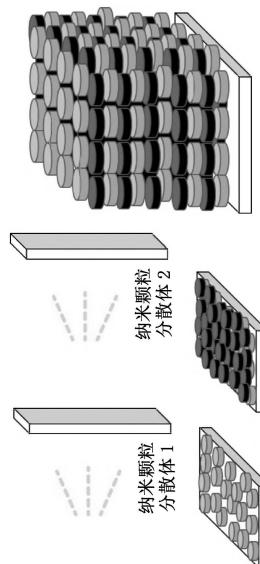
权利要求书1页 说明书8页 附图4页

(54) 发明名称

用于生产耐高温涂层和结构的方法

(57) 摘要

本发明涉及用于生产耐高温涂层和结构的方法。具体地，本发明公开了一种用于形成陶瓷基材料的方法，该方法包括：将陶瓷前体组合物沉积在基材的表面上，以形成陶瓷前体组合物的沉积层，陶瓷前体组合物包含纳米颗粒和载体流体，纳米颗粒具有至少一个小于100nm的尺寸和1.5或更大的长宽比；以及在烧结温度下烧结陶瓷前体组合物的沉积层，以形成陶瓷基材料。



1. 一种用于形成陶瓷基材料的方法,所述方法包括:
 - a. 将陶瓷前体组合物沉积402在基材400的表面上,以形成所述陶瓷前体组合物的沉积层,所述陶瓷前体组合物包含纳米颗粒和载体流体,所述纳米颗粒具有至少一个小于100nm的尺寸和1.5或更大的长宽比;以及
 - b. 在烧结温度下烧结406所述陶瓷前体组合物的沉积层,以形成陶瓷基材料408。
 2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述纳米颗粒具有至少一个在1nm至100nm范围内的尺寸,优选地,其中所述纳米颗粒是纳米片404。
 3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述纳米颗粒包含陶瓷化合物,优选地,其中所述纳米颗粒包含WO₃、二氧化铈、二氧化铪、二氧化钛或它们的组合。
 4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述纳米颗粒包含在烧结406期间形成陶瓷化合物的化合物。
 5. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中所述纳米颗粒是单晶的。
 6. 根据权利要求5所述的方法,其中所述载体流体是水、有机溶剂或离子液体。
 7. 根据权利要求5所述的方法,其中所述载体流体是无机离子液体。
 8. 根据权利要求5所述的方法,其中所述载体流体是聚合物或其前体,优选地,其中所述聚合物为无机聚合物或其前体。
 9. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中所述沉积402在低于100°C的温度下进行,优选地,其中所述沉积402在室温或更低的温度下进行。
 10. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中使用逐层沉积进行所述沉积402,以提供包含所述陶瓷前体组合物的沉积层的沉积多层结构。
 11. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中所述烧结温度低于在以下条件下所使用的烧结温度:使用的颗粒与所述纳米颗粒的组成相同,但是具有约5μm至约100μm的直径。
 12. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中所述烧结温度为1000°C或更低。
 13. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中所述基材400是多孔碳化基材。
 14. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中所述纳米颗粒包含陶瓷化合物,并且其中使用逐层沉积进行所述沉积402,以提供包含所述陶瓷前体组合物的沉积层的沉积多层结构。
 15. 根据权利要求14所述的方法,还包括经由逐层沉积来沉积包含非陶瓷材料的组合物,以在所述沉积多层结构中形成所述非陶瓷材料的层。

用于生产耐高温涂层和结构的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及耐高温涂层制造领域,特别地涉及利用包含纳米颗粒的陶瓷前体组合物制造陶瓷基材料的方法,以及由此制备的陶瓷基材料。

背景技术

[0002] 陶瓷材料由于其耐高温性和机械强度、在氧化和还原环境中的耐腐蚀性、轻质和低热膨胀系数而广泛用于包括航空航天的运输业中。需要这些特性的飞机和空间交通工具的部件包括发动机部件、制动器、隔热砖(insulating tiles)、前缘和锥体,甚至还包括舱室内部的元件。将陶瓷与其它材料如碳纤维结合的陶瓷-基质复合材料也是重要的,因为它们将对高达 2910°F (1600°C)的温度的耐受性和断裂韧性相结合,这种结合对于单组分陶瓷而言是相当难以实现的。金属碳化物由于其轻质和多功能特性而特别重要。

[0003] 然而,将陶瓷复合材料加工成涂层或其它航空部件是具有挑战性的。初始阶段通常涉及化学气相沉积(CVD)、前体热解、反应性熔体渗透、浆料渗透和热压。退火要求在高达 5430°F (3000°C)的温度下对前体进行高温处理,以烧结组成颗粒和纤维。本体部件和涂层在该过程中均易于变形,并且组件也可能会经历不期望的相变。

发明内容

[0004] 本发明提供了一种用于形成陶瓷基(陶瓷类,基于陶瓷的,ceramic-based)材料的方法,该陶瓷基材料包括涂层、三维(3D)物体及其陶瓷复合材料,该陶瓷基材料具有期望的性质如耐高温性和增加的韧性。然而,与现有方法相比,本发明的方法采用显著更低的温度。这避免了诸如翘曲和分层的问题,并且使得能够在制造陶瓷基材料时使用更多种类的基材(基板,基底,substrate)。

[0005] 在实施方式1中,一种用于形成陶瓷基材料的方法,包括:将包含纳米颗粒和载体流体的陶瓷前体组合物沉积在基材的表面上,以形成陶瓷前体组合物的沉积层(初沉层,as-deposited layer),该纳米颗粒具有至少一个小于 100nm 的尺寸和1.5或更大的长宽比(纵横比,长径比,aspect ratio);以及在烧结温度下烧结陶瓷前体组合物的沉积层以形成陶瓷基材料。

[0006] 实施方式2是根据实施方式1的方法,其中纳米颗粒具有至少一个 1nm 至 100nm 范围内的尺寸。

[0007] 实施方式3是根据实施方式2的方法,其中纳米颗粒的各个尺寸都小于 100nm 。

[0008] 实施方式4是根据实施方式1-3中任一项的方法,其中纳米颗粒是纳米片。

[0009] 实施方式5是根据实施方式1-4中任一项的方法,其中纳米颗粒包含陶瓷化合物。

[0010] 实施方式6是根据实施方式1-5中任一项的方法,其中纳米颗粒包含 W_0_3 、二氧化铈、二氧化铪、二氧化钛或它们的组合。

[0011] 实施方式7是根据实施方式1-6中任一项的方法,其中纳米颗粒包含在烧结期间形成陶瓷化合物的化合物。

- [0012] 实施方式8是根据实施方式1-7中任一项的方法,其中纳米颗粒是单晶的。
- [0013] 实施方式9是根据实施方式1-8中任一项的方法,其中载体流体为水、有机溶剂或离子液体。
- [0014] 实施方式10是根据实施方式1-8中任一项的方法,其中载体流体是无机离子液体。
- [0015] 实施方式11是根据实施方式1-8中任一项的方法,其中载体流体是聚合物或其前体。
- [0016] 实施方式12是根据实施方式11的方法,其中聚合物为无机聚合物或其前体。
- [0017] 实施方式13是根据实施方式1-12中任一项的方法,其中沉积是在小于100℃的温度下进行的。
- [0018] 实施方式14是根据实施方式13的方法,其中沉积是在室温或更低的温度下进行的。
- [0019] 实施方式15是根据实施方式1-14中任一项的方法,其中沉积是使用逐层沉积进行的,从而提供沉积多层结构,该沉积多层结构包括陶瓷前体组合物的沉积层。
- [0020] 实施方式16是根据实施方式1-15中任一项的方法,其中烧结温度低于在以下条件下所使用的烧结温度:使用的颗粒与纳米颗粒的组成相同,但是具有约5μm至约100μm的直径。
- [0021] 实施方式17是根据实施方式1-16中任一项的方法,其中烧结温度为1000℃或更低。
- [0022] 实施方式18是根据实施方式1-17中任一项的方法,其中基材是多孔碳化基材。
- [0023] 在实施方式19中,一种用于形成陶瓷基材料的方法,包括:经由逐层沉积将包含陶瓷纳米颗粒和载体流体的陶瓷前体组合物沉积在基材的表面上,以形成陶瓷前体组合物的沉积层,该陶瓷纳米颗粒具有至少一个小于100nm的尺寸和1.5或更大的长宽比;以及在烧结温度下烧结沉积多层结构以形成陶瓷基材料。
- [0024] 实施方式20是根据实施方式19的方法,还包括经由逐层沉积来沉积包含非陶瓷材料的组合物,从而在沉积多层结构中形成非陶瓷材料层。
- [0025] 在阅读附图、具体实施方式和所附权利要求后,本公开的其它主要特征和优点对本领域技术人员而言将变得清楚。

附图说明

- [0026] 下文将参考附图描述本公开的说明性实施方式。
- [0027] 图1是根据本发明方法的示例性实施方式的陶瓷前体组合物1和陶瓷前体组合物2的逐层沉积的示意图,陶瓷前体组合物1和陶瓷前体组合物2各自包含分散在载体流体中的陶瓷纳米片。还示出了所得到的多层结构。
- [0028] 图2是使用卷对卷涂覆作为施涂技术进行根据本发明方法的示例性实施方式的阳离子和阴离子陶瓷前体组合物的逐层沉积的示意图。
- [0029] 图3是芳族聚酰胺纳米纤维支架的扫描电子显微镜(SEM)图像,芳族聚酰胺纳米纤维支架可在本发明方法的实施方式中用作多孔基材。在沉积陶瓷前体组合物之前,可以热解这种多孔基材以形成N-掺杂的碳泡沫。
- [0030] 图4是如由图3的芳族聚酰胺纳米纤维支架形成的N-掺杂的碳泡沫转化为根据本

发明方法的示例性实施方式的陶瓷基材料的示意图。

具体实施方式

[0031] 提供了用于一种用于形成包括涂层和三维(3D)物体的陶瓷基材料的方法。

[0032] 本发明的方法包括：将包含纳米颗粒和载体流体的陶瓷前体组合物沉积在基材的表面上，以在该表面上形成陶瓷前体组合物的沉积层。沉积可以进行一次以形成单层，但是通常进行多次以形成多层结构。在一些实施方式中，每个层具有与下面的前沉积层(*previously deposited layer*)的电荷相反的电荷(在从下面的前沉积层冲洗掉可能保留的任何过量的材料之后)，这些层通过共价力和非共价力结合。在沉积陶瓷前体组合物的初始层之前，可以通过处理基材的待涂覆区域以具有与初始层的电荷相反的电荷来准备基材。如果在多次沉积期间使用相同的陶瓷前体组合物，则多层结构的各个层的化学组成是相同的。如果使用具有不同化学组成的不同陶瓷前体组合物，则各层的化学组成将不同。可以沉积其它类型的组合物(例如，包含其它材料(包括非陶瓷材料)的那些)以在多层结构内包含其它材料。这对于提供陶瓷复合材料是有用的。如下文进一步描述的，虽然可以使用各种沉积技术，但是在沉积期间使用的温度相对较低，例如，室温。接着，对沉积(多)层进行烧结以形成陶瓷基材料。如下文进一步描述的，在烧结过程中使用的温度低于烧结陶瓷通常使用的温度。例如，这包括使用小于1000°C的烧结温度。

[0033] 用于本发明方法中的纳米颗粒可以由它们的形态和尺寸表征。然而，纳米颗粒通常为长宽比(长径比)为1.5或更高的非球形。这包括1.7、2、5、10、50、100等的长宽比。纳米颗粒的至少一个尺寸是纳米级的，即100nm或更小。这包括一维、二维或所有三维是纳米级的纳米颗粒。纳米级尺寸可以是90nm或更小、70nm或更小、50nm或更小、25nm或更小。这包括其中纳米级尺寸在1nm至20nm、1nm至15nm、1nm至10nm、1nm至5nm和2nm至5nm范围内的实施方式。任何非纳米级尺寸(如果有的话)大于100nm。例如，非球形纳米颗粒的形状包括纳米棒、纳米管、纳米纤维、纳米晶须、纳米盘、纳米板、纳米片、纳米片等。图1示出说明性纳米片的形状。然而，纳米片不需要具有完美圆形的截面，它们也不需要与示意图中所描绘的完全相同。这种纳米片的三维中的每一个可以是纳米级的，但如上所述，纳米片的长宽比大于1、1、1.5(分别在x、y、z方向)，例如1.5或更大，表面积与体积之比相对较大。在一些实施方式中，纳米颗粒是至少一个尺寸(z方向)在1至100nm范围内的纳米片。这包括至少一个尺寸(z方向)在1至50nm、1至25nm、1至5nm或2至5nm的范围内。在一些实施方式中，纳米颗粒是具有在任何这些范围内的至少两个尺寸或所有三个尺寸的纳米片。使用具有纳米级尺寸的纳米颗粒(如纳米片)与使用现有方法形成高温陶瓷所使用的陶瓷颗粒的典型尺寸(例如，5μm至100μm)形成对比。纳米颗粒长宽比和尺寸可以指平均值，即，在代表性数量的纳米颗粒内取平均数。

[0034] 纳米颗粒的组合物通常是陶瓷化合物。陶瓷化合物是指无机(但是陶瓷化合物中的元素可以包括碳)、非金属(但是陶瓷化合物中的元素可以包括金属)、以及晶体(即，与无定形相反)固体。示例性的陶瓷化合物包括氧化物，如氧化铝、氧化铍、二氧化铈、氧化锆和二氧化铪。陶瓷化合物还包括非氧化物，如硼化物、碳化物、碳酸盐、氮化物、磷酸盐、硅化物和磷酸盐。氧化物和非氧化物包括金属和类金属的那些，例如，钙、钛、铪和硅，而没有限制。具体的说明性陶瓷化合物包括氧化硼、氮化硼、氧氮化硅铝、碳化硅、氮化硅、碳化钽、碳化

铪、碳化钛、氧化钨和碳化钨。在一些实施方式中，纳米颗粒由 W_0_3 、二氧化铈、二氧化铪或二氧化钛组成。

[0035] 在一些实施方式中，纳米颗粒由能够在方法步骤期间(例如，在烧结期间)形成陶瓷化合物的材料组成，而不是由陶瓷化合物组成。这包括在方法步骤期间与基材形成陶瓷化合物的纳米颗粒。可形成的陶瓷化合物包括上述的任何陶瓷化合物。

[0036] 可以使用单一类型的纳米颗粒(例如，具有单一类型的化学组成)，或不同类型的组合(例如，具有多于一种类型的化学组成)。在一些实施方式中，使用单一类型的纳米颗粒。

[0037] 这些纳米颗粒还可以通过它们的晶体来表征。在一些实施方式中，纳米颗粒是单晶的，这意味着它们由单晶相组成(即，与多晶相反)。

[0038] 纳米颗粒可以是未官能化的、官能化的(例如，用于促进它们在载体流体中的分散)、或带有自发成形层(即，经由表面吸附至基材上的自组装)，以提供用于使用本发明方法形成的陶瓷复合材料的所需组分，或两者。例如，在烧结期间，有机官能化的纳米颗粒的有机配体可以被碳化，从而提供碳作为陶瓷复合材料的组分。官能化还可用于获得具有所需总电荷的纳米颗粒，这可用于如下所述的逐层沉积。

[0039] 载体流体提供用于分散和承载纳米颗粒的载体。载体流体理想地允许形成纳米颗粒的稳定分散体，即胶体。载体流体还可用于将期望的总电荷赋予沉积层以促进如下所述的逐层沉积。因此，适当的载体流体的选择可以取决于所期望的纳米颗粒和所使用的沉积技术。可以使用单一类型(例如，单一化学组成)的载体流体或不同类型(例如，不同化学组成)的载体流体的组合。

[0040] 示例性的载体流体包括水、有机溶剂、离子液体和聚合物或其前体。可以使用短链醇如乙醇、甲醇、异丙醇。关于离子液体，这包括包含一种或多种阳离子和一种或多种阴离子的材料，并且这些材料具有在室温或低于室温的熔点。离子液体的示例性阴离子包括三氟甲基磺酸根(CF_3SO_3^-)、双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺($\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$)、双(全氟乙基磺酰基)酰亚胺($(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^+$)、三(三氟甲基磺酰基)甲基化物($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$)、四氟硼酸根(BF_4^-)、六氟磷酸根(PF_6^-)、六氟锑酸根(SbF_6^-)和六氟砷酸根(AsF_6^-)。可以使用不同阴离子的混合物和组合。

[0041] 其它适合的可商购离子液体包括：可购自BASF(Florham Park, N.J.)的Basionic®离子液体产品，并且包括：1-乙基-3-甲基氯化咪唑、1-乙基-3-甲基咪唑甲磺酸盐、1-丁基-3-甲基氯化咪唑、1-丁基-3-甲基咪唑甲磺酸盐、甲基-3-正丁基铵甲基硫酸盐、1,2,4-三甲基吡唑甲基硫酸盐、1-乙基-2,3-二甲基咪唑乙基硫酸盐、1,2,3-三甲基咪唑甲基硫酸盐、甲基咪唑氯化物、甲基咪唑硫酸氢盐、1-乙基-3-甲基咪唑硫酸氢盐、1-乙基-3-甲基咪唑四氯铝酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑硫酸氢盐、1-丁基-3-甲基咪唑四氯铝酸盐、1-乙基-3-甲基咪唑乙酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑乙酸盐、1-乙基-3-甲基咪唑乙基硫酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑甲基硫酸盐、1-乙基-3-甲基咪唑硫氰酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑硫氰酸盐、乙酸胆碱、水杨酸胆碱、三-(2-羟乙基)-甲基铵甲基硫酸盐。可以使用不同离子液体的混合物和组合。

[0042] 离子液体的说明性阳离子包括四烷基铵阳离子。季铵阳离子可以被H、F、苯基、具有1至15个碳原子的烷基基团、以及其它化学取代基取代。阳离子可进一步具有桥接环结

构。可以使用不同阳离子的混合物和组合。

[0043] 用于离子液体的其它说明性阳离子包括：咪唑鎓、吡啶鎓、哒嗪鎓、嘧啶鎓、吡嗪鎓、吡唑鎓、噁唑鎓、1,2,3-三唑鎓、1,2,4-三唑鎓、噻唑鎓、哌啶鎓、吡咯烷鎓、喹啉鎓和异喹啉鎓。

[0044] 虽然可使用有机阳离子/阴离子，但在一些实施方式中，离子液体仅含有无机离子以提供无机离子液体。无机离子液体包括由金属卤化物如混合金属卤化物和硫氰酸盐组成那些。无机离子液体可用于增强使用本发明方法形成的陶瓷基材料的耐热性和耐氧化性。

[0045] 在一些实施方式中，聚合物或其前体用作载体流体。“前体”是指在方法步骤期间（例如，在烧结期间）能够形成聚合物的化合物。虽然可以使用有机聚合物/前体，但是在一些实施方式中，聚合物/前体是无机聚合物（即，在其聚合物主链中不包含碳原子）。此外，无机聚合物可用于增强耐热性和耐氧化性。聚硅氧烷、聚硅氮烷、聚磷腈、聚硼氮烷（polyborazyles）、聚氨基硼烷是示例性无机聚合物。为了本公开的目的，可以使用如以上所述的那些无机聚合物（但还包括有机取代基的那些），并且可以将其称为无机聚合物。

[0046] 添加剂可以根据需要包含在陶瓷前体组合物中，从而调节该陶瓷前体组合物的性质以及所需的陶瓷基材料的性能。可以使用稳定纳米颗粒在陶瓷前体组合物中的分散的添加剂。还可以包括促进烧结过程中的化学转化（以下描述）的添加剂。例如，说明性添加剂包括有机物质、金属盐、硼酸和铵盐（ammonia salts）。

[0047] 在载体流体中可以包括各种负载量的纳米颗粒和添加剂（如果存在的话），以形成陶瓷前体组合物。负载量可以基于所使用的纳米颗粒和载体流体的类型容易地确定。

[0048] 各种薄膜沉积技术可用于形成沉积（多）层。然而，沉积技术是可以使用相对低的温度（包括室温（20°C至25°C））进行的沉积技术。此外，取决于载体流体的热特性，可使用如10°C至100°C的沉积温度范围。因此，进行沉积的温度可以小于100°C。一个示例包括逐层沉积。逐层沉积通常涉及将组合物依次施涂到基材的表面以构建多层结构。施涂可以包括喷涂（参见图1）、浸涂、旋涂、卷对卷涂覆（参见图2）、浸渍等。如图1所示，施涂致使纳米颗粒自组装成相对紧密堆积的纳米颗粒单层，这通过它们相对高的长宽比促进。各个层可以通过静电相互作用（例如，由于带电的纳米颗粒、带电的载体流体或它们的组合而具有相反电荷的两种陶瓷前体组合物）在多层结构内附着在一起。然而，其它非共价和共价相互作用可以用于附着相邻的层。在施涂各个层之间使用冲洗。可根据需要在各层的施涂之间使用干燥/加热。在沉积初始层之前，可化学地和/或机械地处理基材表面以产生带电表面。在沉积单独的层之后并且在沉积另外的层（进一步的层）之前，可以在沉积后续层之前经由加热或通过其它手段去除并且回收过量的载体流体。任何期望的施涂次数和顺序可以用于获得具有各种组成、特性和总厚度（例如，纳米至微米、微米至毫米）的各种多层结构。尽管逐层沉积常结合具有不同化学组成的至少两种组合物使用，但这不是必需的。例如，可以使用两种陶瓷前体组合物，它们具有相同类型的纳米颗粒（例如，相同的化学组成），但是在其上具有不同的电荷。如上所述，其它类型的组合物（例如，包含其它材料（包括非陶瓷材料）的那些）可以使用逐层沉积来沉积以在多层结构内包含其它材料。这对于提供陶瓷复合材料是有用的。

[0049] 应注意，逐层沉积允许非常高的纳米颗粒负载量，远高于通过现有技术可实现的

负载量。此外,可以针对每个单独的层调节该负载量,因此每个层可以具有相同或不同的纳米颗粒负载量。此外,每个层或层组合可以包括针对本文所述的任何特性的期望性能水平而调节的负载量。

[0050] 可以使用的另一种低温沉积技术是冷冻浇铸。在这个实施方式中,在将陶瓷前体组合物施涂到基材的表面上之后(可以使用上述逐层沉积进行这种施涂),施加定向温度梯度以引起载体流体(例如,水)的冷冻以及纳米颗粒的对齐。可以去除(例如,升华)冷冻的载体流体以形成对齐的纳米颗粒的多孔(多)层。

[0051] 陶瓷前体组合物可以根据需要沉积在各种基材上。可以使用具有平面(即,平坦)和非平面(例如,弯曲、3D形态)表面的基材。可以使用多孔基材,例如,由丝状或机织/无纺碳或陶瓷纤维(例如,芳族聚酰胺纳米纤维)形成的那些。此类多孔基材可在沉积陶瓷前体组合物之前热解以形成未掺杂或掺杂的碳泡沫。基材材料的选择可根据基材与纳米颗粒形成陶瓷化合物的需求来指导:需提供陶瓷复合材料的组分(例如,碳);和/或需在烧结期间达到所需的化学和/或物理转化(下文进一步描述)。其它说明性基材材料包括二氧化硅、碳、金属、陶瓷(例如,碳化硅)。

[0052] 如上所述,本发明方法还包括烧结沉积(多)层以提供陶瓷基材料。烧结包括将沉积(多)层加热至烧结温度持续一段时间。烧结温度足够高,以实现各纳米颗粒致密化和/或熔融在一起以形成固体基质。这可以包括各纳米颗粒的晶格的合并。然而,由于使用本发明的纳米颗粒,发生烧结的温度低于形成陶瓷的现有方法使用的温度。特定的烧结温度至少部分取决于纳米颗粒的组成。然而,仅通过举例的方式,包含具有2-5nm的一个或多个尺寸的陶瓷纳米颗粒的陶瓷前体组合物的沉积层所需的烧结温度可以比在以下条件下所需的烧结温度低至少300°C:使用较大的陶瓷颗粒,例如,具有5至100μm直径的微米颗粒(并且另外在相同的条件下进行烧结,例如,相同的烧结时间)。这包括低至少400°C、低至少500°C、低至少600°C或低至少700°C。在一些实施方式中,烧结温度为1000°C或更低。这包括950°C或更低、900°C或更低、850°C或更低、800°C或更低或在100°C至1000°C的范围内。这些温度可以指在没有另外的外力(例如,压力)下烧结。这不排除在烧结期间施加压力,在这种情况下,烧结温度可以进一步降低。烧结可以由光诱导,例如,通过激光或另一个聚焦光源的光诱导烧结,在这种情况下,烧结温度是指由光诱导的加热。以上温度可以是指烧结进行特定的时间范围,例如几秒到几小时。可以在沉积之后“原位”进行烧结。

[0053] 图3是芳族聚酰胺纳米纤维支架的SEM图像,该支架可用作示例性的多孔基材。如上所述,这种多孔基材可以被热解以形成N掺杂的碳泡沫。图4是根据本发明方法的示例性实施方式这种N掺杂的碳泡沫400向陶瓷基材料408转化的示意图。如步骤402所示,可以将任何公开的陶瓷前体组合物(例如,包含纳米片404)沉积到N掺杂的碳泡沫400的表面上,然后通过步骤406进行原位烧结以形成陶瓷基材料408。例如,可以通过热压(hot-pressing)进行如步骤410所示的致密化。

[0054] 其它化学和物理转化(除了纳米颗粒致密化和/或熔融)可以在烧结期间发生。涉及各纳米颗粒、基材和/或纳米颗粒与基材之间的转化包括在官能化纳米颗粒上的配体的分解和/或碳化;氢键合;非经典结晶;中间相的晶种生长;基材的晶种结晶;离子交换;纳米颗粒的重结晶;纳米颗粒自组装成其它形式,如链/片/囊;与基材离子、共价或配位键合;以及纳米颗粒与基材的致密化。关于载体流体可以发生的化学和物理转化包括蒸发、聚合、分

解/碳化、与纳米颗粒共价键合以及从其形成的陶瓷相结晶。

[0055] 使用本发明方法形成的陶瓷基材料的组成、形态和尺寸取决于上述细节。然而，通常陶瓷基材料呈附着于基材或3D物体的涂层的形式。如果涂层或3D物体仅由陶瓷化合物或主要由陶瓷化合物组成，则它可以被称为陶瓷涂层/3D物体。如果涂层或3D物体包含一种非陶瓷材料（例如，非碳化物的碳），则它可以被称为陶瓷复合涂层/3D物体。涂层和3D物体之间的区别不意图特别限定。然而，通常情况下涂层可以是厚的（例如，mm），其它两个尺寸显著大于该厚度。相比之下，3D物体可以较小，但是通常是微米级或更大的，并且具有彼此更类似大小的三个尺寸。

[0056] 使用本发明方法形成的陶瓷基材料的特征可以是多种特性。这些包括拉伸强度(σ)。可以使用压痕测试使用标准Hysitron纳米压痕器进行涂层的拉伸测试。负荷-形变曲线可以使用Berkovich尖头来获得。陶瓷复合材料的应力-应变曲线可以在约1mm宽和4-6mm长的矩形条带上进行。特性还包括杨氏模量(E)，其可以使用压缩测试和在形变-平稳区中评估E来量化。其它性能包括电导率、附着性和密度，其测量可根据航空工业中使用的ASTM标准进行。这些特性中的每一个的特定值取决于所使用的陶瓷基材料的类型。有利地，这些值可以针对所选择的基材而调节，从而促使在宽温度范围内附着到其上，并且满足预期的使用要求。

[0057] 本发明方法可以用于提供在多种环境中使用的陶瓷基材料，包括航空航天工业、汽车工业、潜水艇工业、电子工业、建筑工业等。因此，短语“航空航天工业”、“汽车工业”和“潜水艇工业”可以指用于诸如航空器、飞机、旋翼航空器、船、潜水艇、宇宙飞船、轨迹装置、无人机、卫星、汽车、公共汽车、机车、火车车厢等工业中的任何装置、飞行器、机器或其组件。

[0058] 此外，本公开包括根据下列条目的实施例：

[0059] 条目1、一种用于形成陶瓷基材料的方法，该方法包括：

[0060] (a) 将陶瓷前体组合物沉积402在基材400的表面上，以形成陶瓷前体组合物的沉积层，陶瓷前体组合物包含纳米颗粒和载体流体，纳米颗粒具有至少一个小于100nm的尺寸和1.5或更大的长宽比；以及

[0061] (b) 在烧结温度下烧结406陶瓷前体组合物的沉积层，以形成陶瓷基材料408。

[0062] 条目2、条目1的方法，其中纳米颗粒具有至少一个在1nm至100nm范围内的尺寸，优选地，其中纳米颗粒是纳米片404。

[0063] 条目3、根据条目1或2的方法，其中纳米颗粒包含陶瓷化合物，优选地，其中纳米颗粒包含WO₃、二氧化铈、二氧化铪、二氧化钛或它们的组合。

[0064] 条目4、根据条目1至3中任一项的方法，其中纳米颗粒包含在烧结406期间形成陶瓷化合物的化合物。

[0065] 条目5、根据条目1至4中任一项的方法，其中纳米颗粒是单晶的。

[0066] 条目6、根据条目1至5中任一项的方法，其中载体流体是水、有机溶剂或离子液体。

[0067] 条目7、根据条目1至6中任一项的方法，其中载体流体是无机离子液体。

[0068] 条目8、根据条目1至7中任一项的方法，其中载体流体是聚合物或其前体，优选地，其中聚合物为无机聚合物或其前体。

[0069] 条目9、根据条目1至8中任一项的方法，其中沉积402在低于100℃的温度下进行，

优选地，其中沉积402在室温或更低的温度下进行。

[0070] 条目10、根据条目1至9中任一项的方法，其中使用逐层沉积进行沉积402，以提供包含陶瓷前体组合物的沉积层的沉积多层结构。

[0071] 条目11、根据条目1至10中任一项的方法，其中烧结温度低于在以下条件下所使用的烧结温度：使用的颗粒与纳米颗粒的组成相同，但是具有约 $5\mu\text{m}$ 至约 $100\mu\text{m}$ 的直径。

[0072] 条目12、根据条目1至11中任一项的方法，其中烧结温度为 1000°C 或更低。

[0073] 条目13、根据条目1至12中任一项的方法，其中基材400是多孔碳化基材。

[0074] 条目14、根据条目1至13中任一项的方法，其中纳米颗粒包含陶瓷化合物，并且其中使用逐层沉积进行沉积402，以提供包含陶瓷前体组合物的沉积层的沉积多层结构。

[0075] 条目15、根据条目14的方法，还包括经由逐层沉积来沉积包含非陶瓷材料的组合物，以在沉积多层结构中形成非陶瓷材料的层。

[0076] 词语“说明性”在本文中用于表示用作示例、实例或说明。本文中描述为“说明性”的任何方面或设计不一定被解释为优于或胜过其它方面或设计。此外，为了本公开的目的并且除非另有规定，“一”或“一种”是指“一个或多个”。

[0077] 如果尚未包括，本公开中的参数的所有数值由术语“约”表示，其表示为近似。这涵盖了如本领域技术人员所理解的对相关参数的测量所固有的那些变化。这还涵盖了所公开的数值的确切值以及四舍五入成所公开的数值的值。

[0078] 为了说明和描述的目的，已经示出了本公开的说明性实施方式的以上描述。其并不旨在是详尽的或将本公开限于所公开的精确形式，并且根据以上教导，修改和变化是可能的，或者可以从本公开的实践中获得。选择和描述这些实施方式是为了解释本公开的原理并且作为本公开的实际应用，以使得本领域技术人员能够在不同实施方式中使用本公开并且具有适合于所预期的特定用途的不同修改。意图是本公开的范围由所附权利要求及其等同物限定。

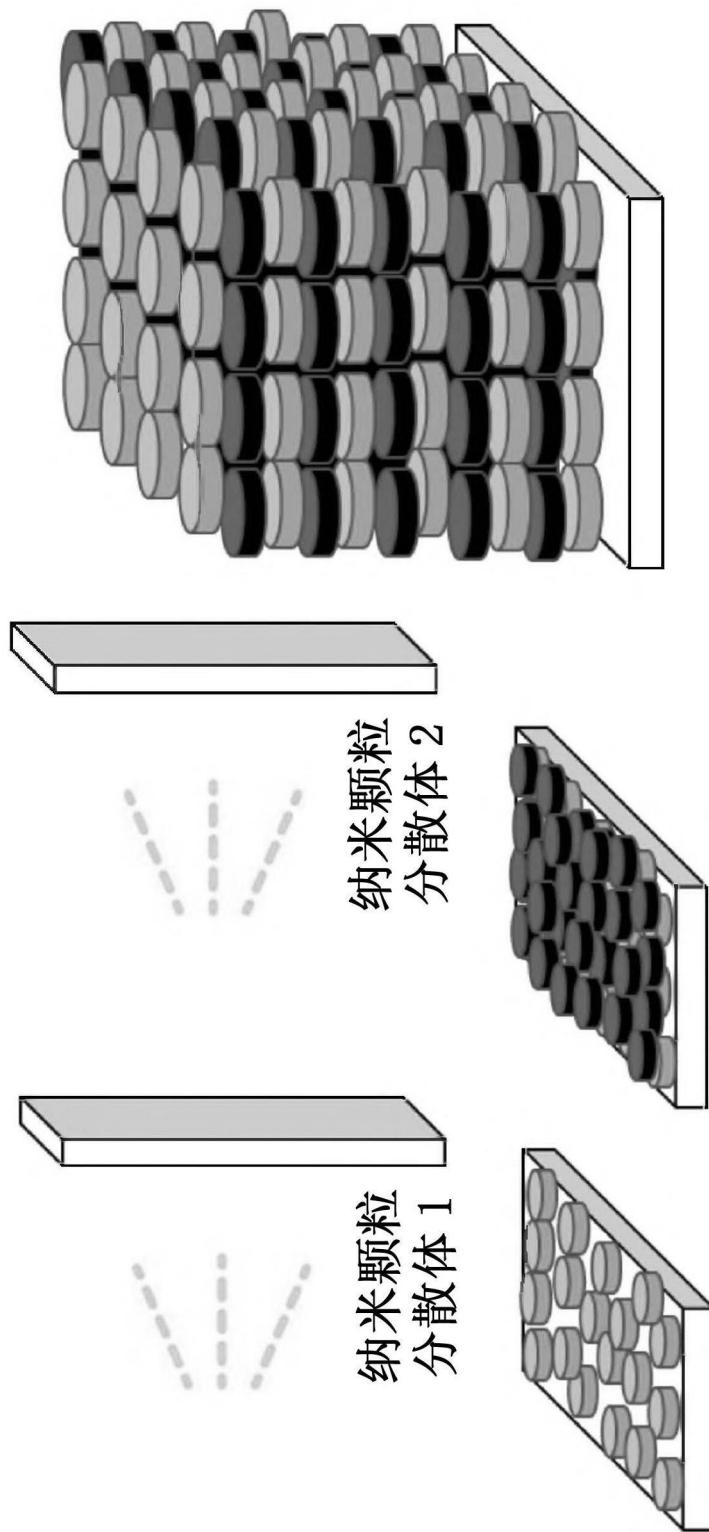


图1

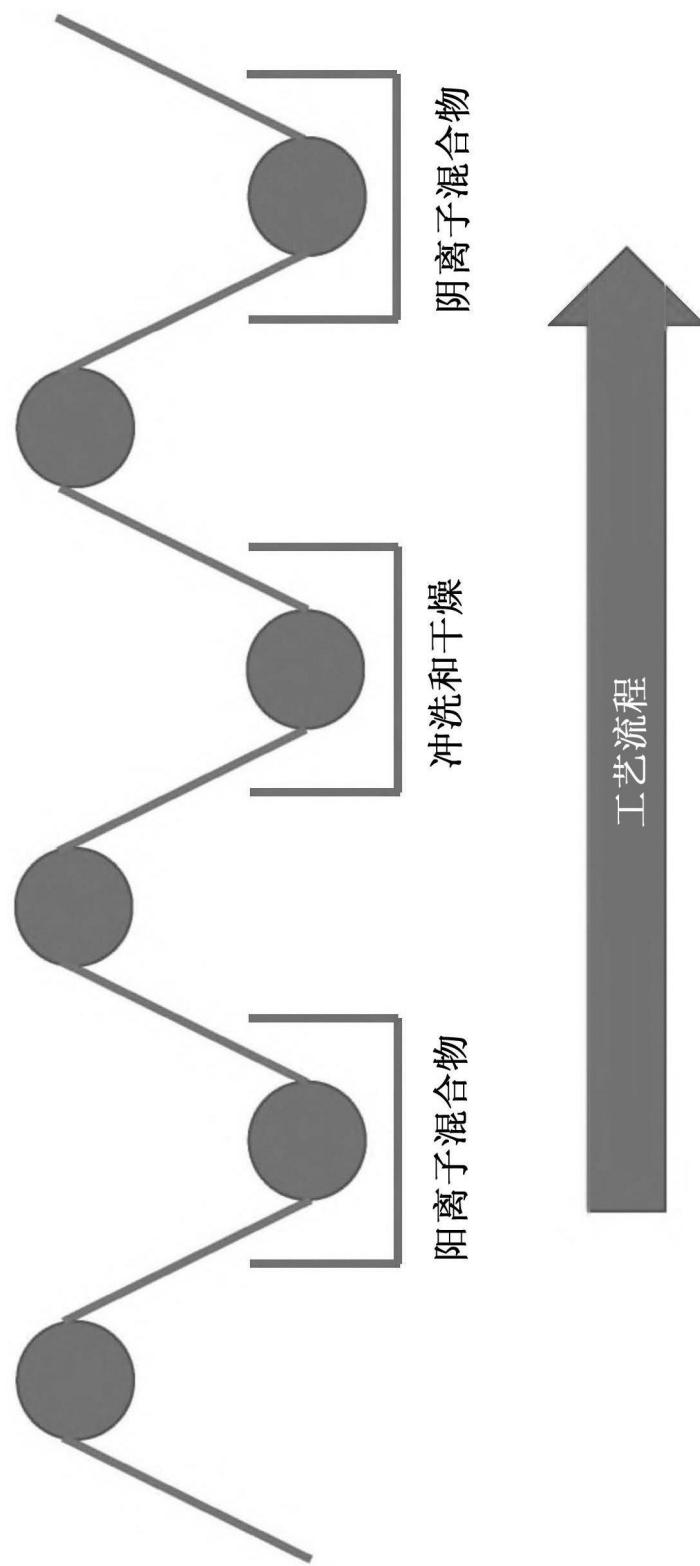


图2

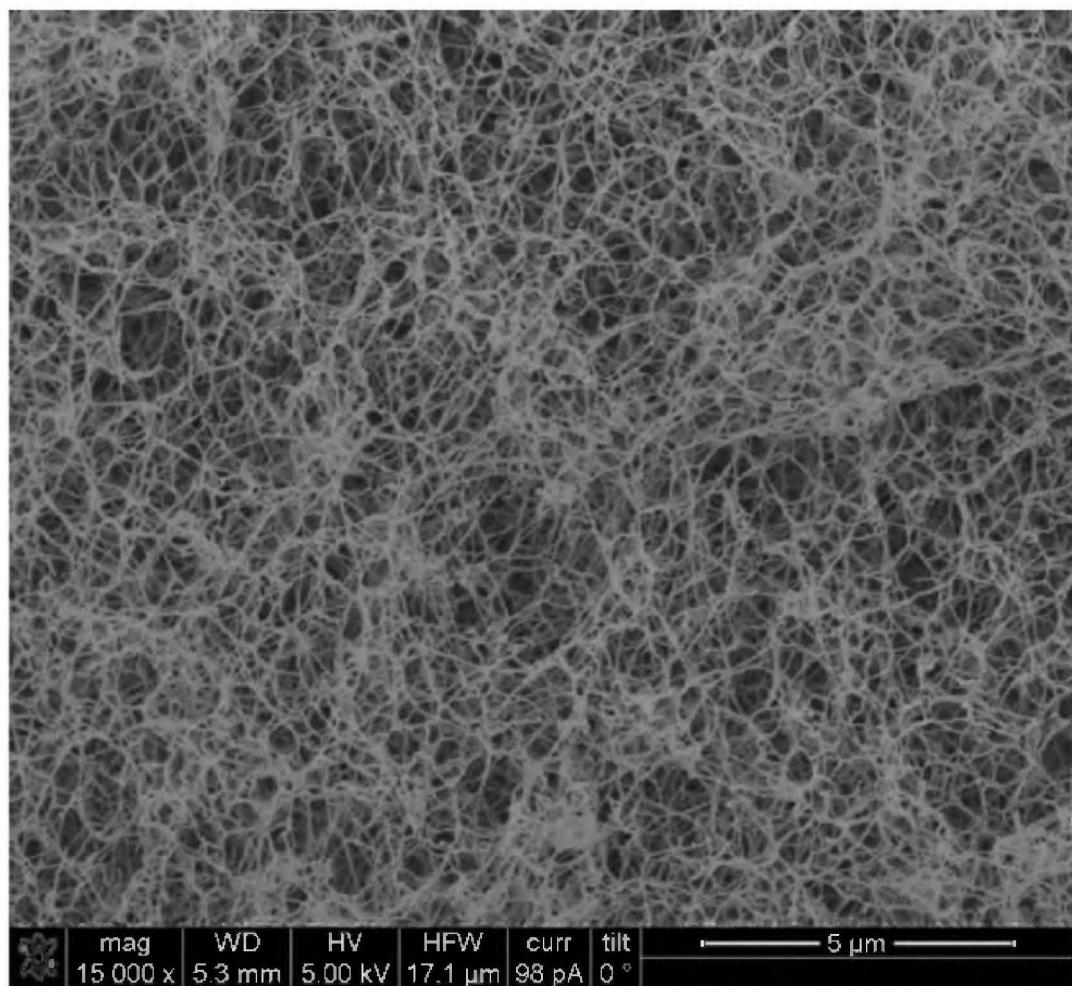


图3

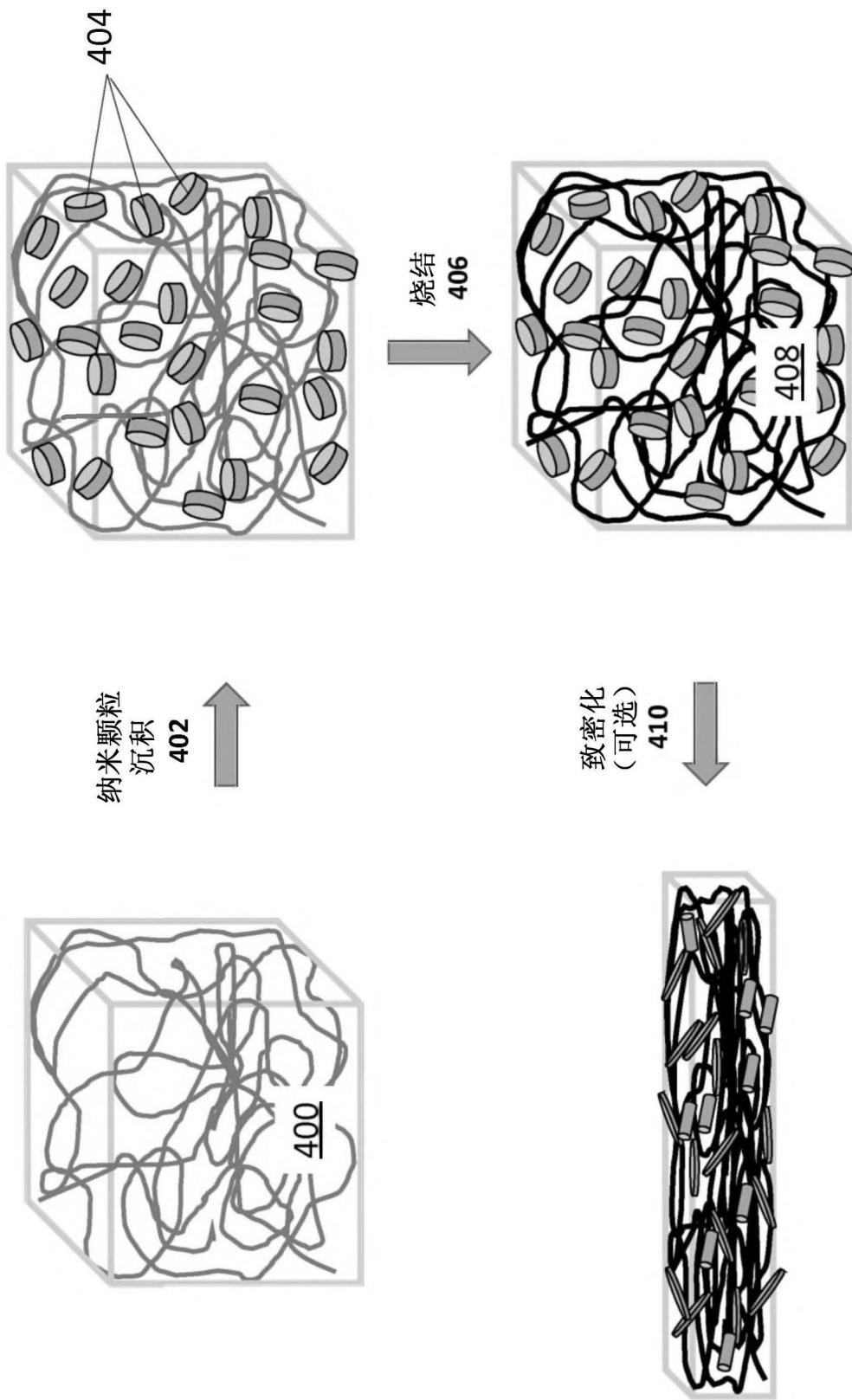


图4