

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号
特開2023-64743
(P2023-64743A)

(43)公開日 令和5年5月11日(2023.5.11)

(51)国際特許分類

C 04 B 41/87 (2006.01)	F I	C 04 B 41/87	M
C 04 B 35/626 (2006.01)		C 04 B 35/626	2 5 0
C 04 B 41/89 (2006.01)		C 04 B 41/89	A

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L 外国語出願 (全15頁)

(21)出願番号 特願2022-170860(P2022-170860)
 (22)出願日 令和4年10月25日(2022.10.25)
 (31)優先権主張番号 17/510,497
 (32)優先日 令和3年10月26日(2021.10.26)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 米国(US)

(71)出願人 500520743
 ザ・ボーイング・カンパニー
 The Boeing Company
 アメリカ合衆国、60606-1596
 イリノイ州、シカゴ、ノース・リバーサ
 イド・プラザ、100
 110002077
 園田・小林弁理士法人
 (74)代理人 ツォツィス、トマス カール
 アメリカ合衆国 イリノイ 60606,
 シカゴ、ノース リバーサイド プラザ
 100
 (72)発明者 コトフ、ニコラス エー。
 アメリカ合衆国 イリノイ 60606,
 シカゴ、ノース リバーサイド プラザ
 最終頁に続く

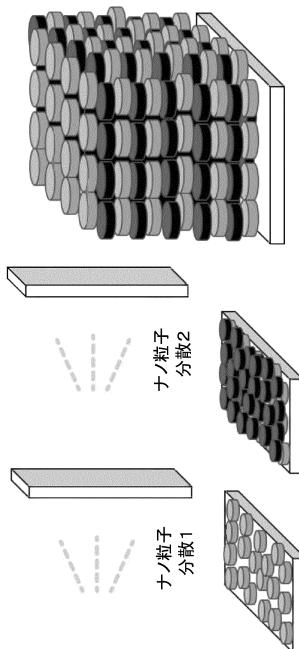
(54)【発明の名称】 高温耐熱コーティング及び構造を製造するための方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】高温耐熱性や高められた韌性などの所望の特性を有する、コーティング、三次元(3D)物体、及びそれらのセラミック複合材を含む、セラミック系材料を形成するための方法を提供する。

【解決手段】セラミック系材料を形成するための方法が、セラミック前駆体組成物の堆積したままの層を形成するために、100 nm未満の少なくとも1つの寸法及び1.5以上のアスペクト比を有するナノ粒子並びにキャリア流体を含むセラミック前駆体組成物を基材の表面上に堆積させることと、セラミック系材料を形成するために、セラミック前駆体組成物の堆積したままの層を焼結温度で焼結させることとを含む。

【選択図】図1



10

20

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

セラミック系材料を形成するための方法であって、

a . セラミック前駆体組成物の堆積したままの層を形成するために、100 nm未満の少なくとも1つの寸法及び1.5以上のアスペクト比を有するナノ粒子並びにキャリア流体を含む前記セラミック前駆体組成物を基材400の表面上に堆積させること(402)と、

b . セラミック系材料408を形成するために、前記セラミック前駆体組成物の前記堆積したままの層を焼結温度で焼結させること(406)とを含む、方法。

【請求項 2】

前記ナノ粒子が、1 nmから100 nmの範囲の少なくとも1つの寸法を有し、好適には、前記ナノ粒子がナノプレートレット404である、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記ナノ粒子がセラミック化合物を含み、好適には、前記ナノ粒子が、WO₃、セリア、ハフニア、チタニア、又はそれらの組み合わせを含む、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項 4】

前記ナノ粒子が、焼結させること(406)の最中にセラミック化合物を形成する化合物を含む、請求項1から3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記ナノ粒子が単結晶である、請求項1から4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

前記キャリア流体が、水、有機溶媒、又はイオン性液体である、請求項1から5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記キャリア流体が無機イオン性液体である、請求項1から6のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

前記キャリア流体が、ポリマー又はその前駆体であり、好適には、前記ポリマーが、無機ポリマー又はその前駆体である、請求項1から7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

前記堆積させること(402)が、100未満の温度で実行され、好適には、前記堆積させること(402)が室温以下で実行される、請求項1から8のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

前記セラミック前駆体組成物の前記堆積したままの層を含む堆積したままの多層構造を提供するために、前記堆積させること(402)が、層ごとの堆積を使用して実行される、請求項1から9のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

前記焼結温度が、前記ナノ粒子と同じ組成であるが約5 μmから約100 μmの直径を有する粒子が使用された場合に使用されるであろう焼結温度未満である、請求項1から10のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

前記焼結温度が1000以下である、請求項1から11のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

前記基材400が、多孔質の炭化基材である、請求項1から12のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

前記ナノ粒子がセラミック化合物を含み、前記セラミック前駆体組成物の前記堆積したままの層を含む堆積したままの多層構造を提供するために、前記堆積させること(402)

10

20

30

40

50

) が、層ごとの堆積を使用して実行される、請求項 1 から 13 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 15】

前記堆積したままの多層構造内に非セラミック材料の層を形成するために、層ごとの堆積によって、前記非セラミック材料を含む組成物を堆積させることを更に含む、請求項 14 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

セラミックス材料は、高温耐熱性及び機械的強度、酸化環境と還元環境との両方での耐食性、軽量、並びに低熱膨張係数により、航空宇宙を含む輸送において広く使用されている。これらの特性を必要とする航空機や宇宙船の構成要素には、エンジン部品、ブレーキ、絶縁タイル、前縁部及びコーン、更にはキャビン内装の要素が含まれる。また、セラミックスと炭素繊維などの他の材料を組み合わせたセラミックマトリクス複合材は、2910 °F (1600) という高温への耐性と破壊靭性という、単一成分セラミックスでは実現が非常に難しい組み合わせを有しているので重要である。金属炭化物は、その軽量と多機能特性のために特に重要である。

【0002】

しかし、セラミック複合材をコーティング又は他の航空部品に加工することは困難である。初期段階は、一般的には、化学蒸着 (CVD)、前駆体熱分解、反応性溶融浸透、スラリ浸透、及びホットプレスを含む。アニーリングは、5430 °F (3000) の高温で前駆体を高温処理して、構成粒子と繊維を焼結する必要がある。バルク部分とコーティングの両方ともこの工程で変形する傾向があり、成分も望ましくない相変化を起こす可能性がある。

【発明の概要】

【0003】

高温耐熱性や高められた靭性などの所望の特性を有する、コーティング、三次元 (3D) 物体、及びそれらのセラミック複合材を含む、セラミック系材料を形成するための方法が提供される。しかし、既存の方法と比較して、本方法は著しく低い温度を採用する。これにより、歪みや剥離などの問題が回避されるとともに、セラミック系材料を作ることにおいてより多種多様な基材の使用が可能となる。

【0004】

実施形態 1 では、セラミック系材料を形成するための方法が、セラミック前駆体組成物の堆積したままの層を形成するために、100 nm 未満の少なくとも 1 つの寸法及び 1.5 以上のアスペクト比を有するナノ粒子並びにキャリア流体を含むセラミック前駆体組成物を基材の表面上に堆積させることと、セラミック系材料を形成するために、セラミック前駆体組成物の堆積したままの層を焼結温度で焼結することとを含む。

【0005】

実施形態 2 は、ナノ粒子が、1 nm から 100 nm の範囲の少なくとも 1 つの寸法を有する、実施形態 1 に記載の方法である。

【0006】

実施形態 3 は、ナノ粒子が、100 nm 未満のそれぞれの寸法を有する、実施形態 2 に記載の方法である。

【0007】

実施形態 4 は、ナノ粒子がナノプレートレットである、実施形態 1 から 3 のいずれか 1 つに記載の方法である。

【0008】

実施形態 5 は、ナノ粒子がセラミック化合物を含む、実施形態 1 から 4 のいずれか 1 つに記載の方法である。

【0009】

10

20

30

40

50

実施形態 6 は、ナノ粒子が、WO₃、セリア、ハフニア、チタニア、又はそれらの組み合わせを含む、実施形態 1 から 5 のいずれか 1 つに記載の方法である。

【 0 0 1 0 】

実施形態 7 は、ナノ粒子が、焼結中にセラミック化合物を形成する化合物を含む、実施形態 1 から 6 のいずれか 1 つに記載の方法である。

【 0 0 1 1 】

実施形態 8 は、ナノ粒子が単結晶である、実施形態 1 から 7 のいずれか 1 つに記載の方法である。

【 0 0 1 2 】

実施形態 9 は、キャリア流体が、水、有機溶媒、又はイオン性液体である、実施形態 1 から 8 のいずれか 1 つに記載の方法である。 10

【 0 0 1 3 】

実施形態 10 は、キャリア流体が無機イオン性液体である、実施形態 1 から 8 のいずれか 1 つに記載の方法である。

【 0 0 1 4 】

実施形態 11 は、キャリア流体が、ポリマー又はその前駆体である、実施形態 1 から 8 のいずれか 1 つに記載の方法である。

【 0 0 1 5 】

実施形態 12 は、ポリマーが、無機ポリマー又はその前駆体である、実施形態 11 に記載の方法である。 20

【 0 0 1 6 】

実施形態 13 は、堆積が、100 未満の温度で実行される、実施形態 1 から 12 のいずれか 1 つに記載の方法である。

【 0 0 1 7 】

実施形態 14 は、堆積が室温以下で実行される、実施形態 13 に記載の方法である。

【 0 0 1 8 】

実施形態 15 は、セラミック前駆体組成物の堆積したままの層を含む堆積したままの多層構造を提供するために、堆積が、層ごとの堆積を使用して実行される、実施形態 1 から 14 のいずれか 1 つに記載の方法である。 30

【 0 0 1 9 】

実施形態 16 は、焼結温度が、ナノ粒子と同じ組成であるが約 5 μm から約 100 μm の直径を有する粒子が使用された場合に使用されるであろう焼結温度未満である、実施形態 1 から 15 のいずれか 1 つに記載の方法である。

【 0 0 2 0 】

実施形態 17 は、焼結温度が 1000 以下である、実施形態 1 から 16 のいずれか 1 つに記載の方法である。

【 0 0 2 1 】

実施形態 18 は、基材が、多孔質の炭化基材である、実施形態 1 から 17 のいずれか 1 つに記載の方法である。 40

【 0 0 2 2 】

実施形態 19 では、セラミック系材料を形成するための方法が、セラミック前駆体組成物の堆積したままの層を形成するために、100 nm 未満の少なくとも 1 つの寸法及び 1 . 5 以上のアスペクト比を有するセラミックナノ粒子並びにキャリア流体を含むセラミック前駆体組成物を、層ごとの堆積によって基材の表面上に堆積させることと、セラミック系材料を形成するために、堆積したままの多層構造を焼結温度で焼結させることとを含む。

【 0 0 2 3 】

実施形態 20 は、堆積したままの多層構造内に非セラミック材料の層を形成するために、層ごとの堆積によって、非セラミック材料を含む組成物を堆積させることを更に含む、実施形態 19 に記載の方法である。 50

【 0 0 2 4 】

本開示の他の主な特徴及び利点は、以下の図面、詳細な説明、及び添付の特許請求の範囲を検討すれば、当業者には明らかであろう。

【 0 0 2 5 】

以下、本開示の例示的な実施形態を、添付の図面を参照して説明する。

【図面の簡単な説明】**【 0 0 2 6 】**

【図1】本方法の例示的な一実施形態による、セラミック前駆体組成物1及び2の層ごとの堆積を示す概略図であり、それぞれは、キャリア流体中に分散されたセラミックナノプレートレットを含む。結果として得られた多層構造も図示されている。

10

【図2】本開示の例示的な一実施形態による、カチオン性及びアニオン性セラミック前駆体組成物の層ごとの堆積を実行するための、付加技法としてのロールツーロールコーティングの使用を示す概略図である。

【図3】本方法の複数の実施形態において多孔質の基材として使用されてよい、アラミドナノファイバー足場(aramid nanofiber scaffold)の走査型電子顕微鏡(SEM)画像である。このような多孔質の基材は、セラミック前駆体組成物を堆積させる前に熱分解してN-ドープされた炭素フォームを形成してよい。

【図4】本方法の例示的な一実施形態による、図3のアラミドナノファイバー足場から形成されたものなどのN-ドープされた炭素フォームの、セラミック系材料への変換を示す概略図である。

20

【発明を実施するための形態】**【 0 0 2 7 】**

コーティング及び三次元(3D)物体を含むセラミック系材料を形成するための方法が提供される。

【 0 0 2 8 】

本方法は、ナノ粒子及びキャリア流体を含むセラミック前駆体組成物を基材の表面上に堆積させて、セラミック前駆体組成物の堆積したままの層を表面上に形成することを含む。堆積は、単一の層を形成するために1回だけ実行されてよいが、一般的には、多層構造を形成するために複数回だけ実行される。複数の実施形態では、各層が、(下の予め堆積した層から残っているかもしれない任意の余剰の材料をすすいだ後で)下の予め堆積した層とは逆の電荷を有する。層は、共有結合力及び非共有結合力によって結合される。セラミック前駆体組成物の最初の層の堆積の前に、基材は、コーティングされる基材のエリアを最初の層とは逆の電荷を有するように処理することによって調製されてよい。同じセラミック前駆体組成物が、複数回の堆積中に使用された場合、多層構造の個々の層の化学組成は同じである。異なる化学組成を有する異なるセラミック前駆体組成物が使用された場合、個々の層の化学組成は異なることになる。他の種類の組成物(例えば、非セラミック材料を含む他の材料を含むもの)を堆積させて、多層構造内に他の材料を含むようにしてもよい。これは、セラミック複合材を提供するのに有用である。以下で更に説明されるように、様々な堆積技法が使用されてよいが、堆積中に使用される温度は、比較的低く、例えば室温である。次に、堆積したままの(多)層を焼結して、セラミック系材料を形成する。以下で更に説明されるように、焼結中に使用される温度は、セラミックスを焼結するために典型的に使用される温度よりも低い。これには、例えば1000未満の焼結温度を使用することが含まれる。

30

【 0 0 2 9 】

本方法で使用されるナノ粒子は、それらの形態及び寸法によって特徴付けられてよい。しかし、ナノ粒子は、概して、1.5以上のアスペクト比を有する非球形である。これは、1.7、2、5、10、50、100などのアスペクト比を含む。ナノ粒子の少なくとも1つの寸法は、ナノスケール、すなわち100nm以下である。これには、1つの寸法、2つの寸法、又は3つ全ての寸法がナノスケールであるナノ粒子が含まれる。(1以上の)ナノスケールの寸法は、90nm以下、70nm以下、50nm以下、25nm以下で

40

50

あってよい。これには、(1以上の)ナノスケールの寸法が、1nmから20nmの範囲、1nmから15nmの範囲、1nmから10nmの範囲、1nmから5nmの範囲、及び2nmから5nmの範囲である、複数の実施形態が含まれる。任意の非ナノスケール寸法(もしあれば)は、100nmより大きい。非球形ナノ粒子の形状は、例えば、ナノロッド、ナノチューブ、ナノファイバー、ナノウィスカ、ナノディスク、ナノプレート、ナノプレートレット、ナノフレークなどを含む。図1は、例示的なナノプレートレットの形状を示している。しかし、ナノプレートレットは、完全に円形の断面を持つ必要はなく、概略図で描かれているように完全に同一である必要もない。そのようなナノプレートレットの3つの寸法のそれぞれは、ナノスケールであってよいが、上述されたように、ナノプレートレットのアスペクト比は、1、1、1.5(x、y、z方向にそれぞれ)より大きく、例えば、1.5以上であり、表面積対体積比は比較的大きい。複数の実施形態では、ナノ粒子が、1から100nmの範囲の少なくとも1つの寸法(z方向)を有するナノプレートレットである。これには、少なくとも1つの寸法(z方向)が、1から50nm、1から25nm、1から5nm、又は2から5nmの範囲であることが含まれる。複数の実施形態では、ナノ粒子が、これらの範囲のいずれかの範囲内に、少なくとも2つ又は3つ全ての寸法を有するナノプレートレットである。ナノプレートレットなどの(1以上の)ナノスケールの寸法を有するナノ粒子の使用は、既存の方法を使用して高温セラミックスを形成するために使用されるセラミック粒子の典型的なサイズ(例えば、5μmから100μm)と対照的である。ナノ粒子のアスペクト比及び寸法は、平均値、すなわち代表的な数のナノ粒子にわたって平均化された値を指してよい。

10

20

30

【0030】

ナノ粒子の組成は、概してセラミック化合物である。セラミック化合物とは、無機物(セラミック化合物中の元素は炭素を含み得るが)、非金属(セラミック化合物中の元素は金属を含み得るが)、及び結晶性(すなわち、非結晶質ではない)の固体を指す。例示的なセラミック化合物には、アルミナ、ベリリア、セリア、ジルコニア、及びハフニアのような酸化物が含まれる。セラミック化合物にはまた、ホウ化物、炭化物、炭酸塩、窒化物、リン酸塩、ケイ化物、及びリン酸塩などの非酸化物も含まれる。酸化物及び非酸化物には、金属及び半金属、例えば、カルシウム、チタン、ハフニウム、及びシリコンのものが含まれるが、これらに限定されない。特定の例示的なセラミック化合物としては、酸化ホウ素、窒化ホウ素、シリコンアルミニウムオキシナイトライド、炭化ケイ素、窒化ケイ素、炭化タンタル、炭化ハフニウム、炭化チタン、酸化タンゲステン、及び炭化タンゲステンが挙げられる。複数の実施形態では、ナノ粒子が、WO₃、セリア、ハフニア、又はチタニアで構成される。

【0031】

複数の実施形態では、ナノ粒子がセラミック化合物で構成される代わりに、ナノ粒子が、方法のステップ、例えば焼結中にセラミック化合物を形成することができる材料で構成される。これには、本方法のステップ中に、基材と共にセラミック化合物を形成するナノ粒子が含まれる。形成されてよいセラミック化合物は、上述されたもののうちのいずれかを含む。

30

40

【0032】

单一の種類のナノ粒子(例えば、单一の種類の化学組成を有する)が使用されてよく、又は異なる種類の組み合わせ(例えば、複数の種類の化学組成を有する)が使用されてもよい。複数の実施形態では、单一の種類のナノ粒子が使用される。

【0033】

ナノ粒子はまた、それらの結晶性によっても特徴付けられてよい。複数の実施形態では、ナノ粒子が単結晶であり、それによって单一の結晶相(すなわち、多結晶ではなく)で構成されることを意味する。

【0034】

ナノ粒子は、本方法を使用して形成されるセラミック複合材用の所望の成分を提供するために、非官能化され、官能化され(例えば、キャリア流体中でのそれらの分散を容易に

50

するために)、若しくは自発的に形成される(すなわち、表面吸着を介した基材の上への自己集合)層を運び、又はそれらの両方であってよい。例えば、焼結中に、有機官能化ナノ粒子の有機リガンドが炭化されてよく、それによって、セラミック複合材の成分として炭素を提供する。官能化はまた、所望の全体電荷を有するナノ粒子を実現するためにも使用されてよく、これは、以下で説明されるような層ごとの堆積に有用である。

【0035】

キャリア流体は、ナノ粒子を分散させ、運搬するための媒体を提供する。キャリア流体は、ナノ粒子、すなわちコロイドの安定的な分散の形成を望ましく可能にする。キャリア流体はまた、後述されるように層ごとの堆積を促進するために、所望の全体電荷を堆積したままの層に付与するために使用されてもよい。したがって、適切なキャリア流体の選択は、所望のナノ粒子及び使用される堆積技法に依存し得る。キャリア流体の単一の種類(例えば、単一の化学組成)、又は異なる種類(例えば、異なる化学組成)の組み合わせが使用されてよい。

10

【0036】

例示的なキャリア流体には、水、有機溶媒、イオン性液体、及びポリマー又はその前駆体が含まれる。エタノール、メタノール、イソプロピルアルコールなどの短鎖アルコールが使用されてよい。イオン性液体に関しては、これは、1種類以上のカチオン及び1種類以上のアニオンを含み、且つ室温以下の融点を有する材料を含む。イオン性液体用の例示的なアニオンは、トリフルオロメチルスルホン酸塩(「トリフラート」、 CF_3SO_3^-)、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$)、ビス(ペルフルオロエチルスルホニル)イミド($(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$)、トリス(トリフルオロメチルスルホニル)メチド($((\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$)、テトラフルオロホウ酸塩(BF_4^-)、ヘキサフルオロリン酸塩(PF_6^-)、ヘキサフルオロアンチモン酸塩(SbF_6^-)、及びヘキサフルオロアルセン酸塩(AsF_6^-)を含む。異なるアニオンの混合物や組み合わせが使用されてもよい。

20

【0037】

他の適切で購入可能なイオン性液体は、以下のものを含む。すなわち、BASF(米国ニュージャージー州フォーハムパーク)から入手可能なBasionic(登録商標)イオン性液体製品である。それは、以下のものを含む。すなわち、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム塩化物、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムメタンスルホン酸塩、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム塩化物、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムメタンスルホン酸塩、メチル-トリ-n-ブチルアンモニウムメチル硫酸塩、1,2,4-トリメチルピラゾリウムメチル硫酸塩、1-エチル-2,3-ジ-メチルイミダゾリウムエチル硫酸塩、1,2,3-トリメチルイミダゾリウムメチル硫酸塩、メチルイミダゾリウム塩化物、メチルイミダゾリウム硫酸水素塩、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム硫酸水素塩、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラクロロアルミネート、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム硫酸水素塩、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムテトラクロロアルミネート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム酢酸塩、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム酢酸塩、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムエチル硫酸塩、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムメチル硫酸塩、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムチオシアノ酸塩、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムチオシアノ酸塩、コリン酢酸塩、コリンサリチル酸塩、トリス-(2-ヒドロキシエチル)-メチルアンモニウムメチル硫酸塩である。異なるイオン性液体の混合物や組み合わせが使用されてもよい。

30

【0038】

イオン性液体用の例示的なカチオンとしては、テトラアルキルアンモニウムカチオンが挙げられる。第四級アンモニウムカチオンが、H、F、フェニル、1から15個の炭素原子を有するアルキル基、及び他の化学置換基で置換されてもよい。カチオンは、架橋された環状構造を更に有してもよい。異なるカチオンの混合物や組み合わせが使用されてもよい。

40

【0039】

イオン性液体用の他の例示的なカチオンは、イミダゾリウム、ピリジニウム、ピリジニウム、ピラジニウム、ピラゾリウム、オキサゾリウム、1,2,3-トリアゾリウム、1,2,4-

50

トリアゾリウム、チアゾリウム、ピペリジニウム、ピロリジニウム、キノリニウム、及びイソキノリニウムを含む。

【0040】

有機カチオン／アニオンが使用されてもよいが、複数の実施形態では、イオン性液体が、無機イオン性液体を提供するために無機イオンのみを含有する。無機イオン性液体としては、混合金属ハロゲン化物などの金属ハロゲン化物、及びチオシアン酸塩で構成されるものが挙げられる。無機イオン性液体は、本方法を使用して形成されたセラミック系材料の耐熱性及び耐酸化性を高めるのに有用である。

【0041】

複数の実施形態では、ポリマー又はその前駆体がキャリア流体として使用される。「前駆体」とは、方法のステップ、例えば焼結中にポリマーを形成することができる化合物を意味する。有機ポリマー／前駆体が使用されてもよいが、複数の実施形態では、ポリマー／前駆体が無機ポリマーである（すなわち、そのポリマー骨格中に炭素原子を含まない）。ここでも、無機ポリマーは、耐熱性及び耐酸化性を高めるのに有用である。ポリシロキサン、ポリシラザン、ポリホスファゼン、ポリボラジレン、ポリアミノボランが、例示的な無機ポリマーである。本開示の目的のために、上述されたような無機ポリマーであるが、有機置換基も含む無機ポリマーが使用されてよく、無機ポリマーと呼ばれてよい。

【0042】

添加剤が、その特性ならびに所望のセラミック系材料の特性を調整するために、必要に応じてセラミック前駆体組成物中に含まれてもよい。セラミック前駆体組成物中のナノ粒子の分散を安定化する添加剤が使用されてよい。焼結中の化学変換を促進する添加剤（後述）も含まれてよい。例示的な添加物には、例えば、有機物質、金属塩、ホウ酸、及びアンモニア塩が含まれる。

【0043】

ナノ粒子及び存在する場合には添加物の様々な装填が、セラミック前駆体組成物を形成するためにキャリア流体中に含まれてよい。装填量は、使用されるナノ粒子及びキャリア流体の種類に基づいて容易に決定されてよい。

【0044】

堆積したままの（多）層を形成するために、様々な薄膜堆積技法が使用されてよい。しかし、堆積技法は、室温（20から25）を含む、比較的低い温度を使用して実行されてよいものである。更に、キャリア流体の熱特性に応じて、堆積温度の範囲、例えば10から100が使用されてよい。したがって、堆積が行われる温度は100未満であってよい。一例として、層ごとの堆積が挙げられる。層ごとの堆積は、概して、多層構造を構築するために、基材の表面に組成物を連続的に付加することを含む。付加には、噴霧（図1参照）、ディップコーティング、スピンドルコーティング、ロールツーロールコーティング（図2参照）、浸漬などがある。図1で示されているように、付加は、ナノ粒子の比較的密に充填された単層へのナノ粒子の自己集合をもたらし、これは、それらの比較的高いアスペクト比によって促進される。個々の層は、静電相互作用を介して多層構造内で共に接着されてもよい（例えば、荷電ナノ粒子、荷電キャリア流体、又はそれらの組み合せによる反対電荷を有する2つのセラミック前駆体組成物）。しかし、隣り合う層を接着させるために、他の非共有相互作用や共有相互作用が使用されてもよい。個々の層の付加の間に、すすぎが使用される。乾燥／加熱が、必要に応じて個々の層の付加の間に使用されてもよい。最初の層の堆積の前に、荷電表面を生成するために、基材表面が化学的及び／又は機械的に処理されてもよい。個々の層の堆積後、及び更なる層の堆積前に、後続の層の堆積に先立って、加熱を介して又は他の手段によって、余剰なキャリア流体が除去され、リサイクルされてよい。様々な組成、特性、及び全体の厚さ（例えば、ナノメートルからミクロン、ミクロンからミリメートル）を有する様々な多層構造を実現するために、任意の所望の数の付加及びシーケンスが使用されてよい。層ごとの堆積は、しばしば、異なる化学組成を有する少なくとも2つの組成物を用いて使用されるが、これは必要ではない。例えば、同じ種類のナノ粒子（例えば、同じ化学組成）を有するが、異なる電荷を

10

20

30

40

50

有する 2 つのセラミック前駆体組成物が使用されてもよい。上述されたように、他の種類の組成物（例えば、非セラミック材料を含む他の材料を含むもの）を、層ごとの堆積を使用して堆積させてもよく、多層構造内に他の材料を含める。これはセラミック複合材を提供するのに有用である。

【 0 0 4 5 】

層ごとの堆積は、既存の技術によって実現可能なものよりはるかに高い、ナノ粒子の非常に高い装填を可能にすることに留意されたい。加えて、このような装填は、個々の層ごとに調整することができるため、各層は、ナノ粒子の同じ又は異なる装填量を有してよい。加えて、各層又は層の組み合わせは、本明細書で説明される特性のいずれについても、所望の性能レベルに調整された装填量を含んでよい。

10

【 0 0 4 6 】

使用されてよい別の低温堆積技法は、凍結鋳造である。この実施形態では、基材の表面へのセラミック前駆体組成物の付加（そのような付加は、上述されたように層ごとの堆積を使用して実行され得る）後に、キャリア流体（例えば、水）の凍結及びナノ粒子の整列を誘起するために、指向性温度勾配が適用される。整列したナノ粒子の多孔質の（多）層を形成するために、凍結したキャリア流体が除去（例えば、昇華）されてよい。

【 0 0 4 7 】

セラミック前駆体組成物は、所望されるように様々な基材上に堆積されてよい。平面的（すなわち、平坦）な及び非平面的な（例えば、湾曲した、3D 形態の）表面を有する基材が使用されてよい。多孔質の基材、例えば、フィラメント状又は織物／不織布状の炭素若しくはセラミック纖維（例えば、アラミドナノ纖維）から形成されるものが使用されてよい。このような多孔質の基材は熱分解されてよく、セラミック前駆体組成物の堆積の前に、非ドープ又はドープされた炭素フォームを形成する。基材の材料の選択は、ナノ粒子と共にセラミック化合物を形成するため、セラミック複合材用の成分（例えば、炭素）を提供するため、並びに／又は、焼結（以下で更に説明される）中の所望の化学的及び／若しくは物理的変換を実現するため、という基板に対する要求によって導かれてよい。他の例示的な基材の材料としては、シリカ、炭素、金属、セラミック（例えば、炭化ケイ素）が挙げられる。

20

【 0 0 4 8 】

上述されたように、本方法は、セラミック系材料を提供するために、堆積したままの（多）層を焼結することを更に含む。焼結は、堆積したままの（多）層を焼結温度に一定時間だけ加熱することを含む。焼結温度は、固体マトリクスを形成するために、個々のナノ粒子の緻密化及び／又は融合を実現するのに十分に高い。これには、個々のナノ粒子の結晶格子の合体が含まれ得る。しかし、本ナノ粒子の使用により、焼結が生じる温度は、セラミックを形成する既存の方法よりも低い。具体的な焼結温度は、ナノ粒子の組成に少なくとも部分的に依存する。しかし、唯一の実施例として、2 ~ 5 nm の 1 以上の寸法を有するセラミックナノ粒子を含むセラミック前駆体組成物の堆積したままの層用の焼結温度は、より大きなセラミック粒子を使用した場合（例えば、直径が 5 から 1 0 0 μm の微粒子を使用した場合）（それ以外は、同じ条件、例えば焼結時間で焼結した場合）に必要な焼結温度よりも少なくとも 3 0 0 低くてよい。これには、少なくとも 4 0 0 未満、少なくとも 5 0 0 未満、少なくとも 6 0 0 未満、又は少なくとも 7 0 0 未満が含まれる。複数の実施形態では、焼結温度が 1 0 0 0 以下である。これには、9 5 0 以下、9 0 0 以下、8 5 0 以下、8 0 0 以下、又は 1 0 0 から 1 0 0 0 の範囲が含まれる。これらの温度は、更なる外力、例えば圧力がない場合の焼結を指してよい。これは、焼結中に圧力をかけることを排除するものではなく、その場合、焼結温度は更に低下する可能性がある。焼結は、光、例えばレーザ又は他の集束光源による光誘起焼結によって誘起されてよく、その場合、焼結温度は光によって誘起される加熱を指す。上記の温度は、特定の時間範囲、例えば数秒から数時間の焼結を指してよい。焼結は、堆積後にその場（*in situ*）で実行されてよい。

40

【 0 0 4 9 】

50

図3は、例示的な多孔質の基材として使用されてよいアラミドナノファイバー足場のSEM画像である。上述されたように、このような多孔質の基材を熱分解して、N-ドープされた炭素フォームを形成することができる。図4は、本方法の例示的な一実施形態による、このようなN-ドープされた炭素フォーム400の、セラミック系材料408への変換を示している概略図である。ステップ402で示されているように、例えばナノプレートレット404を含む本開示のセラミック前駆体組成物のいずれかは、N-ドープされた炭素フォーム400の表面の上に堆積されてよく、次いでステップ406を介してその場で焼結を行い、セラミック系材料408を形成することができる。例えばホットプレスを介した緻密化が、ステップ410で示されているように使用されてもよい。

【0050】

10

他の化学的及び物理的変換（ナノ粒子の緻密化及び／又は融合を除く）が、焼結中に行われてもよい。個々のナノ粒子や基材を含む変換、並びに／又はナノ粒子と基材との間の変換には、官能化されたナノ粒子上のリガンドの分解及び／若しくは炭化、水素結合、非古典的な結晶化、中間相の種結晶成長、基材の種結晶化、イオン交換、ナノ粒子の再結晶化、鎖／シート／カプセルなどの他の形態へのナノ粒子の自己集合、基材とのイオン結合、共有結合、若しくは配位結合、並びに基材とナノ粒子の緻密化が含まれる。キャリア流体を含んで行われてよい化学的及び物理的変換は、蒸発、重合、分解／炭化、ナノ粒子への共有結合、及びそこからのセラミック相の結晶化を含む。

【0051】

20

本方法を使用して形成されるセラミック系材料の組成、形態、及び寸法は、上述された詳細に依存する。しかし、一般的に、セラミック系材料は、基材に付着したコーティング、又は3D物体の形態のいずれかである。コーティング又は3D物体は、専ら又は主としてセラミック化合物で構成される場合、セラミックコーティング／3D物体と称されてよい。コーティング又は3D物体は、非セラミック材料（例えば、非カーバイド炭素）を含む場合、セラミック複合材コーティング／3D物体と称されてよい。コーティングと3D物体との区別は、特に限定することを意図しない。しかし、概して、コーティングは厚くてよい（例えば、mm）が、他の2つの寸法は、その厚さよりも著しく大きい。対照的に、3D物体は、小さくてもよいが、一般的にマイクロスケール以上であり、互いにより類似した大きさの3つの寸法を有する。

【0052】

30

本方法を使用して形成されたセラミック系材料は、様々な特性によって特徴付けられてよい。これらには、引張強度（）が含まれる。コーティングの引張試験は、標準的なハイジトロン（Hysitron）ナノインデンタを使用する圧痕試験により実行されてよい。荷重変形曲線は、ベルコビッチ（Berkovich）チップを使用して得ることができる。セラミック複合材の応力歪曲線は、~1mm幅及び4~6mm長の矩形ストリップで実行されてよい。特性にはヤング（Young）率（E）も含まれ、これは、圧縮試験と変形プラトー領域におけるEの評価とを使用して定量化されてよい。その他の特性としては、導電率、接着性、密度などがあり、それらの測定は、航空産業で使用されているASTM（米国材料試験協会）規格に従って実行されてよい。これらの特性の各々の具体的な値は、使用されるセラミック系材料の種類に依存する。有利なことに、それらの値は、広い温度範囲にわたってそれに接着し易くし、意図された使用要件を満たすように、選択された基材に対して調整されてよい。

40

【0053】

本方法は、航空宇宙産業、自動車産業、海洋産業、エレクトロニクス産業、建設産業など、様々な環境で使用されるセラミック系材料を提供するために使用されてよい。したがって、「航空宇宙産業」、「自動車産業」、及び「海洋産業」という用語は、航空機、飛行機、回転翼航空機、ボート、潜水艦、宇宙船、軌道装置、ドローン、人工衛星、自動車、バス、鉄道、列車などの産業で使用される任意の装置、クラフト、機械、又はそれらの構成要素を指してよい。

【0054】

50

更に、本開示は、以下の条項による複数の実施例を含む。

【0055】

1.

セラミック系材料を形成するための方法であって、

セラミック前駆体組成物の堆積したままの層を形成するために、100nm未満の少なくとも1つの寸法及び1.5以上のアスペクト比を有するナノ粒子並びにキャリア流体を含む前記セラミック前駆体組成物を基材400の表面上に堆積させること(402)と、

セラミック系材料408を形成するために、前記セラミック前駆体組成物の前記堆積したままの層を焼結温度で焼結させること(406)とを含む、方法。

【0056】

10

2.

前記ナノ粒子が、1nmから100nmの範囲の少なくとも1つの寸法を有し、好適には、前記ナノ粒子がナノプレートレット404である、条項1に記載の方法。

【0057】

3.

前記ナノ粒子がセラミック化合物を含み、好適には、前記ナノ粒子が、WO₃、セリア、ハフニア、チタニア、又はそれらの組み合わせを含む、条項1又は2に記載の方法。

【0058】

4.

前記ナノ粒子が、焼結させること(406)の最中にセラミック化合物を形成する化合物を含む、条項1から3のいずれか一項に記載の方法。

【0059】

5.

前記ナノ粒子が単結晶である、条項1から4のいずれか一項に記載の方法。

【0060】

6.

前記キャリア流体が、水、有機溶媒、又はイオン性液体である、条項1から5のいずれか一項に記載の方法。

【0061】

30

7.

前記キャリア流体が無機イオン性液体である、条項1から6のいずれか一項に記載の方法。

【0062】

8.

前記キャリア流体が、ポリマー又はその前駆体であり、好適には、前記ポリマーが、無機ポリマー又はその前駆体である、条項1から7のいずれか一項に記載の方法。

【0063】

9.

前記堆積させること(402)が、100未満の温度で実行され、好適には、前記堆積させること(402)が室温以下で実行される、条項1から8のいずれか一項に記載の方法。

40

【0064】

10.

前記セラミック前駆体組成物の前記堆積したままの層を含む堆積したままの多層構造を提供するために、前記堆積させること(402)が、層ごとの堆積を使用して実行される、条項1から9のいずれか一項に記載の方法。

【0065】

11.

前記焼結温度が、前記ナノ粒子と同じ組成であるが約5μmから約100μmの直径を有する粒子が使用された場合に使用されるであろう焼結温度未満である、条項1から10

50

のいずれか一項に記載の方法。

【 0 0 6 6 】

1 2 .

前記焼結温度が 1 0 0 0 以下である、条項 1 から 1 1 のいずれか一項に記載の方法。

【 0 0 6 7 】

1 3 .

前記基材 4 0 0 が、多孔質の炭化基材である、条項 1 から 1 2 のいずれか一項に記載の方法。

【 0 0 6 8 】

1 4 .

前記ナノ粒子がセラミック化合物を含み、前記セラミック前駆体組成物の前記堆積したままの層を含む堆積したままの多層構造を提供するために、前記堆積させること(4 0 2)が、層ごとの堆積を使用して実行される、条項 1 から 1 3 のいずれか一項に記載の方法。

【 0 0 6 9 】

1 5 .

前記堆積したままの多層構造内に非セラミック材料の層を形成するために、層ごとの堆積によって、前記非セラミック材料を含む組成物を堆積させることを更に含む、条項 1 4 に記載の方法。

【 0 0 7 0 】

「例示」という言葉は、本明細書では、一実施例、事例、又は例示として役立つことを意味する。本明細書中に「例示的」として説明される何らかの態様又は設計は、必ずしも他の態様又は設計よりも好適又は有利であると解釈されない。更に、本開示の目的上、特に明記しない限り、「1つの(a)」又は「1つの(an)」は、「1以上」を意味する。

【 0 0 7 1 】

既に含まれていない場合、本開示におけるパラメータの全ての数値は、略を意味する「約」という用語が前に付くものとする。これは、当業者に理解されるような関連パラメータの測定に固有の変動を包含する。これはまた、開示された数値の正確な値及び開示された数値に丸められる値も包含する。

【 0 0 7 2 】

本開示の複数の例示的な実施形態の前述の説明は、例示及び説明の目的で提示されている。それは、網羅的であることも、本開示を開示された正確な形態に限定することも意図しておらず、上記の教示に照らして修正及び変更が可能であるか、又は修正及び変更が本開示の実施から得られてよい。複数の実施形態は、本開示の原理を説明するために、当業者が様々な実施形態で本開示を利用することを可能にするための実際の用途として、意図する特定の使用に適した様々な修正を加えて選択され説明された。本開示の範囲は、本明細書に添付される特許請求の範囲及びそれらの均等物によって規定されることが意図される。

10

20

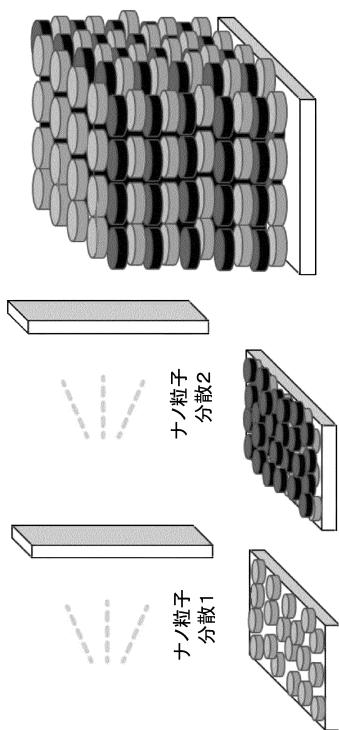
30

40

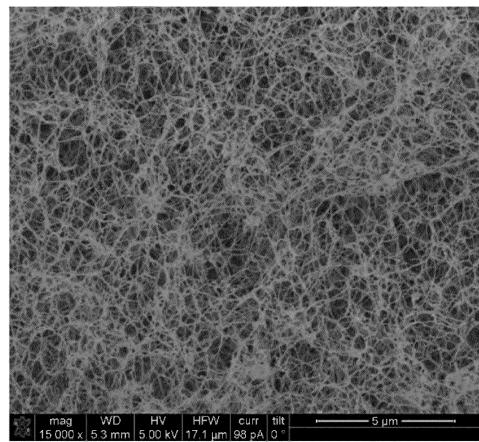
50

【図面】

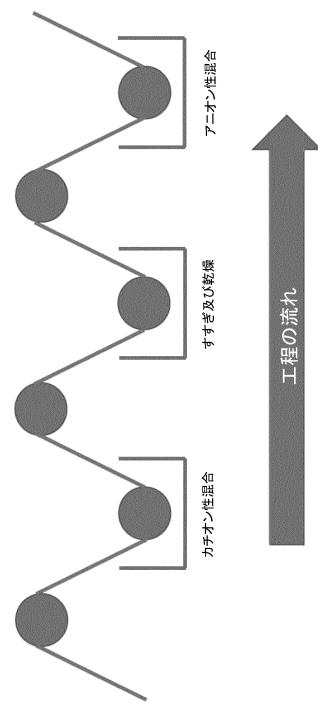
【図1】



【図3】



【図2】



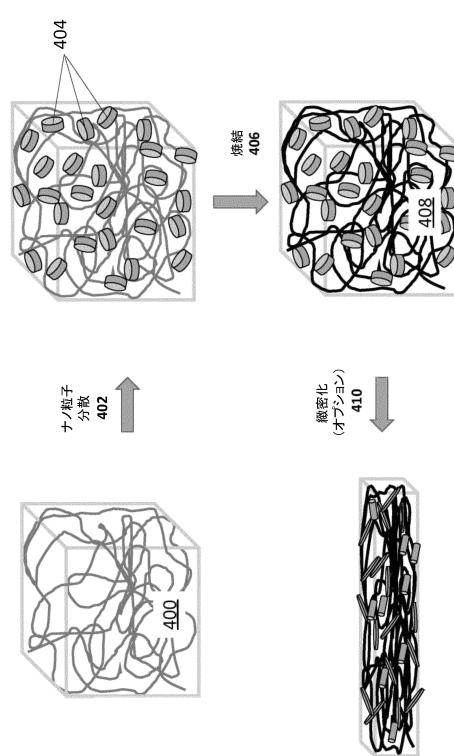
10

20

30

40

【図4】



50

【外國語明細書】

2023064743000006.pdf
2023064743000007.pdf
2023064743000008.pdf
2023064743000009.pdf

10

20

30

40

50

フロントページの続き

1 0 0