

令和 4 年 6 月 30 日現在

機関番号：50103

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2021

課題番号：18K14086

研究課題名(和文) ガスタービン用永続的な自己き裂修復を有する耐環境積層体の創製の挑戦

研究課題名(英文) Challenge in inventing environmental barrier coating with permanent self-crack healing ability for gas turbine

研究代表者

NGUYEN THANHSON (NGUYEN, THANHSON)

釧路工業高等専門学校・創造工学科・講師

研究者番号：00797235

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、自己亀裂治癒能力を有するナノコンポジットを合成した。空气中で焼鈍することにより亀裂治癒プロセスを実行した後、複合材料を蒸気中で熱処理して、治癒剤を再取得した。治癒剤は、水蒸気中での熱処理後に部分的にリサイクルされた。水蒸気処理後の複合材料の治癒能力の改善を調査するために、複数の亀裂治癒試験が実施された。処理なしの複合材料と比較して、蒸気で処理された複合材料の亀裂治癒能力が向上した。これらの結果は、水蒸気処理が治癒剤のリサイクルに役立つ可能性があり、従って、ガスタービンブレードなどの高温部品に適用される永続的な亀裂修復能力を備えた自己修復材料の開発にとって重要であることを示唆する。

研究成果の学術的意義や社会的意義  
再生可能な自己修復機能がナノコンポジットで得られたのはこれが初めてです。これらの楽観的な結果は、恒久的な自己修復特性を持つナノコンポジット材料の開発への道を開く可能性がある。

研究成果の概要(英文)：In this research, nanocomposites with self crack healing ability were synthesized by a hot-pressing method. After performing the crack-healing process by annealing in air, the composites were heat-treated in steam to reobtain the healing agent. The healing agent was partially recycled after a heat treatment in water vapor. A multiple crack-healing test was conducted to investigate the improvement in the healing ability of the composite after the water-vapor treatment. Compared with the composite without treatment, the crack-healing ability of the composite treated in steam was enhanced (3~30%). These results suggest that a water-vapor treatment can help to recycle the healing agent and is hence of importance for the development of self-healing materials with a permanent crack-healing ability to be applied in high-temperature components such as gas turbine blades.

研究分野：自己修復材料

キーワード：自己修復材料 セラミックス工学 ナノコンポジット 機械的特性 耐環境積層体 ガスタービン

## 1. 研究開始当初の背景

近年、航空産業はかなり急速に発展しており、ガスタービンエンジンの燃料効率を改善する必要がある。次世代タービンエンジンの作動温度は約 1500 °C と予想され、このエンジンのタービンブレードの主要な材料として炭化ケイ素の繊維/マトリックス複合材料 (SiC/SiC) が検討されてきた。ただし、SiC は高温蒸気環境 ( 燃焼室など ) では非常に揮発性であるため、タービンブレードを高温蒸気にさらされないように耐環境コーティングが必要である。希土類ケイ酸塩、特に  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  は、高い耐食性、低い熱伝達係数、高い熱伝達係数という優れた特性により、EBC の最も有望な材料と見なされている。ただし、これらの材料は、セラミックの性質上、脆く、破壊靱性 ( $K_{Ic}$ ) が低いことが多いため、タービンブレードが物体、異物 ( 火山灰など ) に衝突したとき、または熱応力が発生したときに損傷が出る。この欠点を克服することが必要である。自己修復セラミック材料は、この問題の 1 つの対策である。通常、自己修復セラミックスは、SiC ナノ粒子、Ni ナノ粒子などの修復剤で強化される。高温で酸素と反応すると、酸化物 ( 例 :  $\text{SiO}_2$  ,  $\text{NiO}$ ... ) になる。これらの酸化物は亀裂に流れ込み、それらを密閉する。ただし、セラミック材料に分散したすべてのナノ粒子が完全に酸化物の形になると、自己修復能力を再利用することが不可能である。しかし、近年まで繰り返し自己修復特性を有するコーティング材料が発見されなかった。

## 2. 研究の目的

この研究プロジェクトの目標は、治癒剤が継続的に再生される特殊な熱処理プロセスを使用して、永続的な自己修復特性の材料を合成することである。その結果、次世代ガスタービンエンジンの燃費向上が期待できる。具体的には、EBC の自己修復複合材料の  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  / SiC を作製し、その自己修復メカニズムについて解明する。更に、材料の繰り返し自己修復の機能を実証する。

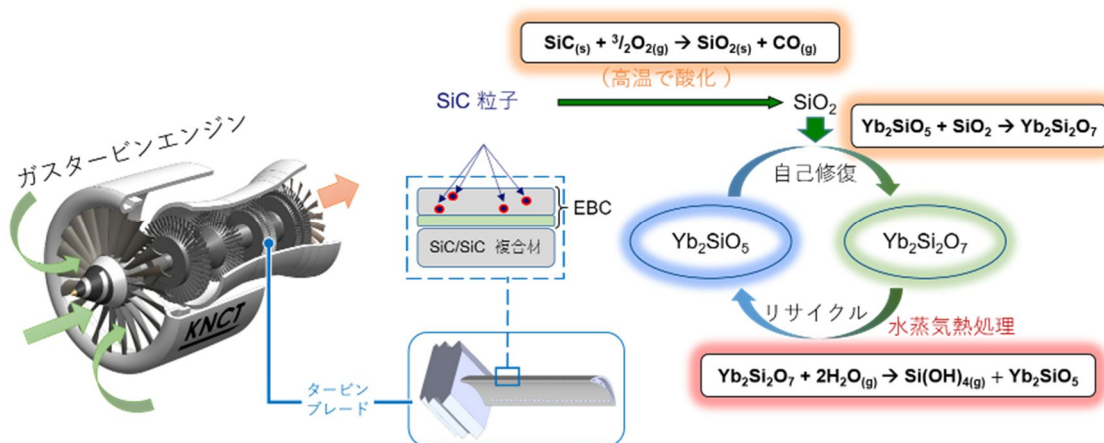


図 1. 研究の目的

## 3. 研究の方法

### a) 材料の合成

複合材は、固相反応とホットプレス法によって合成した。  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  ( 99.9% , 信越化学 ) および  $\text{SiO}_2$  ( 99.5% , Sigma Aldrich ) 粉末を最初に 1 : 2 モル比で混合し、対応する体積分率 ( 0 ~ 20vol% )

の立方晶 SiC ナノ粒子と SiC ウィスカーを追加し，粉末混合物を生成した．次に，この混合物を高純度エタノールで 12 時間以上ボールミルで粉碎したあと蒸発させ，80 で 24 時間乾燥させた．その後，混合物を乾式ボールミルで粉碎した．以上の処理で調製された微粉末混合物を，焼結炉を用い，アルゴン（Ar）ガス中において 30 MPa，1550Pa で 1 時間保持するホットプレス法による焼結体（間保）を作製した．焼結体はその後 SEM で観察するため回転研磨機を使用して観察面が鏡面状になるまで各試料を仕上げた．

## b)測定と分析

SiC 粒子とウィスカーの比表面積は，吸着等温式により測定した．測定方法は，ガス収着分析装置により，-195.8 における窒素吸着等温線を測定した．窒素吸着の前に，全てのサンプルを 300 で 90 分間脱気した．測定したナノ粒子の比表面積は 17.16m<sup>2</sup>/g である．一方，六角形の棒状ウィスカーの比表面積は 8.47m<sup>2</sup>/g である．曲げ強度試験用の試験片は，焼結体を JIS R1601 に従い，直方体の試験片（36 mm×4 mm×3 mm）に切断し，その長辺を 45 度に面取りした．試験片の曲げ強度に対する表面亀裂の影響を調査するため，ビッカース硬さ試験機を用い，仕上げ面に押込荷重で予亀裂を導入した．試験片の曲げ強度は，精密万能試験機( Shimadzu AG-100kN Xplus ) を使用し，室温で 3 点曲げ法により求めた．この試験は，試験片の亀裂部に集中的に荷重かけることによって該当の強度を確認することができる．

この試験を利用し，圧痕有無，そして焼きなましの前後など各条件で得られる曲げ強度を比較することによって，圧痕の予亀裂から進展する亀裂が及ぼす強度への影響を評価することができる．試験の設定については，支点間距離：30mm，クロスヘッド速度：0.5 mm/min に設定された．なお，試験条件は大気中の条件下で鏡面仕上げ面を下に向け，圧痕が支点間距離の中央にくるように配置し，試験片の曲げ強度  $\sigma_B$  を求めた．

圧痕を押込した後，SEM (JSM 7601FA, JEOL) による圧痕の亀裂の様子を観察した．その後，各試験片を電気炉に投入し，大気中で焼きなましを行った．加熱温度（850～1400）と加熱時間（0.5～10 h）の各条件で焼きなまし，亀裂治癒を実証した．焼きなまし後，試験片を再び SEM にて亀裂を観察し，それと焼きなまし前の同じ圧痕の亀裂を比較した．

## c)繰り返し自己修復の実証

図2が繰り返し自己修復機能の模式図となる．この自己修復の基本原理は以下のようなものである．

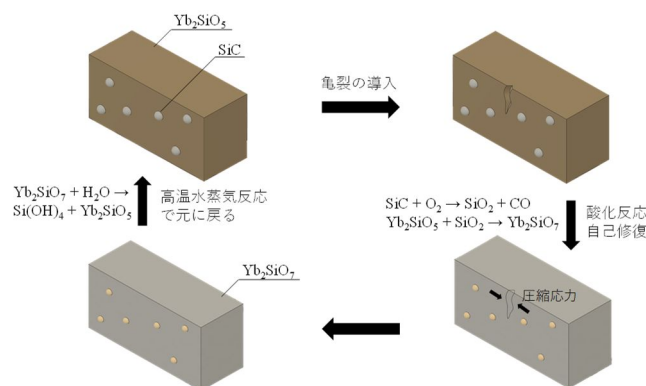
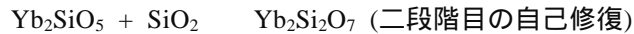


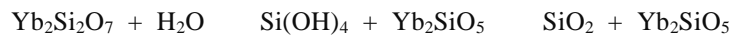
図2. 繰り返し自己修復機能の模式図（高温酸化による自己修復と，高温水蒸気反応による復帰）

SiC/SiCコンポジットを母材とした次世代タービンブレードは水蒸気によるSiCの腐食が激しいため、表面にEBCと呼ばれる耐環境コーティングが施される。この中で候補材としてYb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>が知られている。

ところが、当該材料は組成幅が非常に狭く、実際には Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>相は Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>の混相となっている。この混相となってしまうことを逆に利用することで自己修復が可能である。即ち、自己修復剤としてSiCをナノ複合化することで、下記の自己修復反応を得ることが出来る。



一段階目後に、直ちに二段階目が反応するため、材料内部にはガラス層のSiO<sub>2</sub>が残存せず、高温強度が保てる。幸いなことにEBCの役割である高温水蒸気腐食されてしまうという環境下を逆手にとって、その環境により元に戻すことが可能となる、つまり、高温水蒸気下では下記の反応が起こる。



このことで、繰り返し自己修復を起こすことが可能となる。

#### 4. 研究成果

本研究では、自己亀裂治癒能力を有するナノコンポジットを合成した。空气中で焼鈍することにより亀裂治癒プロセスを実行した後、複合材料を蒸気中で熱処理して、治癒剤を再取得した。治癒剤は、水蒸気中での熱処理後に部分的にリサイクルされた。水蒸気処理後の複合材料の治癒能力の改善を調査するために、複数の亀裂治癒試験が実施された。図3は、上記のメカニズムで、実際に繰り返し自己修復をさせた後の亀裂の状態を示す。

更に、処理なしの複合材料と比較して、蒸気で処理された複合材料の亀裂治癒能力が向上した。その後、上記のコンセプトに基づき、Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/SiC 以外、他の EBC 材料/治療剤 (Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/TiN など) の複合材料の繰り返し自己修復特性も実証した。図4はこの複合材の2回まで繰り返し自己修復の結果を示す。

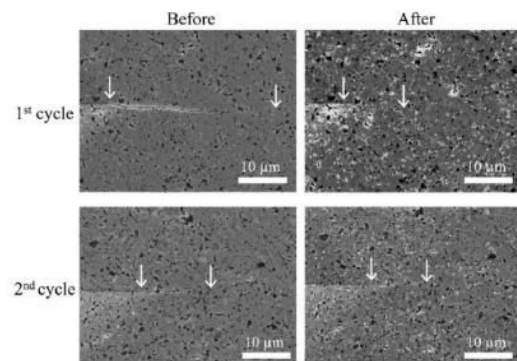


図3. 繰り返し自己修復の実際、現在4回まで繰り返し自己修復を確認している

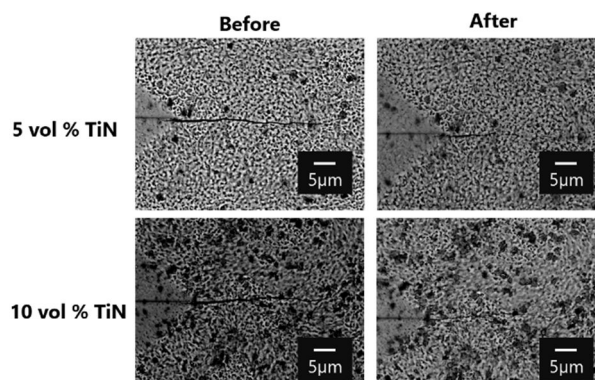


図4. 繰り返し自己修復の実際、2回まで繰り返し自己修復の結果

これらの結果は、水蒸気処理が治癒剤のリサイクルに役立つ可能性があり、従って、ガスタービンブレードなどの高温部品に適用される持続的な亀裂修復能力を備えた自己修復材料の開発にとって重要であることを示唆する。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 5件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Son Thanh NGUYEN , Tsuyoshi TAKAHASHI	4. 巻 52
2. 論文標題 New Concept of Hybrid Materials with Permanent Self-Crack Healing Ability for Next Generation of Jet-Engine Turbine Blades	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Research Reports : Kushiro National College of Technology	6. 最初と最後の頁 93-99
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Son Thanh NGUYEN, Tsuyoshi TAKAHASHI, Tadachika NAKAYAMA	4. 巻 54
2. 論文標題 Evaluation of self-healing function in rare-earth oxide based-composites by analyzing the Weibull distribution of flexural strength	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Research Reports : Kushiro National College of Technology	6. 最初と最後の頁 47-54
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Son Thanh NGUYEN, Tsuyoshi TAKAHASHI, Tadachika NAKAYAMA	4. 巻 55
2. 論文標題 炭化珪素ナノフィラー強化されたセラミックス基複合材における自己治療能力の研究	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Research Reports : Kushiro National College of Technology	6. 最初と最後の頁 45-50
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Son Thanh Nguyen, Ayahisa Okawa, Hirokazu Iwasawa, Tadachika Nakayama, Hideki Hashimoto, Tohru Sekino, Hisayuki Suematsu, Koichi Niihara	4. 巻 8
2. 論文標題 Titanium Nitride and Yttrium Titanate Nanocomposites, Endowed with Renewable Self Healing Ability	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Advanced Materials Interfaces	6. 最初と最後の頁 2100979
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/admi.202100979	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Son Thanh NGUYEN, Tsuyoshi TAKAHASHI, Ayahisa OKAWA, Hisayuki SUEMATSU, Koichi NIIHARA, Tadachika NAKAYAMA	4. 巻 129
2. 論文標題 Improving self-healing ability and flexural strength of ytterbium silicate-based nanocomposites with silicon carbide nanoparticulates and whiskers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 209-216
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2109/jcersj2.20179	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Son Thanh Nguyen, Tadachika Nakayama, Masatoshi Takeda, Nguyen Ngoc Hieu, Tsuyoshi Takahashi	4. 巻 -
2. 論文標題 Development of Yttrium Titanate/Nickel Nanocomposites with Self Crack-Healing Ability and Potential Application as Thermal Barrier Coating Material	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials Transactions	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/matertrans.MT-MN2019006	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Nguyen Son Thanh, Nakayama Tadachika, Takahashi Tsuyoshi, Suematsu Hisayuki, Do Dung Thi Mai, Okawa Ayahisa, Niihara Koichi	4. 巻 -
2. 論文標題 Recycling of a Healing Agent by a Water Vapor Treatment to Enhance the Self Repair Ability of Ytterbium Silicate Based Nanocomposite in Multiple Crack Healing Test	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Advanced Engineering Materials	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adem.202000157	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Son Thanh Nguyen, Tadachika Nakayama, Hisayuki Suematsu, Hirokazu Iwasawa, Tsuneo Suzuki, Yuichi Otsuka, Lingfeng He, Tsuyoshi Takahashi, Koichi Niihara	4. 巻 39(10)
2. 論文標題 Self-healing behavior and strength recovery of ytterbium disilicate ceramic reinforced with silicon carbide nanofillers	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the European Ceramic Society	6. 最初と最後の頁 3139-3152
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.03.040	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 4件 / うち国際学会 8件）

1. 発表者名 Son Thanh Nguyen
2. 発表標題 Self-crack-healing ceramics and their perspective application in aircraft gas turbine engine
3. 学会等名 The 5th International Symposium on Hybrid Materials and Processing (HyMaP 2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Son Thanh Nguyen
2. 発表標題 Two-Steps Process to Develop Y2Ti2O7-based Nanocomposites with Renewable Self-Crack Healing Ability
3. 学会等名 The 46th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites (ICACC 2022 Virtual) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Son Thanh Nguyen
2. 発表標題 Enhancing the Multiple Self-Healing Performance of Ytterbium Silicate/Silicon Carbide Nanocomposites by Steam Treatment
3. 学会等名 The 45th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites (ICACC 2021 Virtual) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Son Thanh Nguyen
2. 発表標題 In situ crack healing in self-repair ceramics by dual laser beams & digital image processing
3. 学会等名 VANJ 2020 Conference: Science and Technology in the New Normal (国際学会)
4. 発表年 2020年



1. 発表者名 Son Thanh Nguyen
2. 発表標題 Optimization of Self-Healing Ability in Ytterbium Silicate Ceramic by Combining Various Morphology of Nanofiller and Regenerating the Healing Agent
3. 学会等名 International Conference on Self Healing Materials (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Son Thanh Nguyen
2. 発表標題 Development of Yttrium Titanate/Nickel Nanocomposites with Self Crack-Healing Ability and Potential Application as Thermal Barrier Coating Material
3. 学会等名 Joint 5th International Symposium on Frontiers in Materials Science & 3rd International Symposium on Nano-materials, Technology and Applications (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 グエン タン ソン
2. 発表標題 ガスエンジンに向けた自己亀裂治癒能力を有する耐熱・耐環境層の開発
3. 学会等名 2019年度(第8回)道内4高専・道総研工業試験場・北海道科学大学との 研究交流会次第
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Nguyen Thanh Son
2. 発表標題 Recovering the crack-healing agents in the self-repairing nanocomposites and their high-temperature strength
3. 学会等名 43rd International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites (ICACC2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Nguyen Thanh Son
2. 発表標題 SiC ナノフィラー添加によるき裂自己修復機能を有するセラミックスの研究紹介
3. 学会等名 第2回釧路工業高等専門学校・釧路工業技術センター研究交流会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Nguyen Thanh Son
2. 発表標題 SiC ナノフィラー添加による亀裂自己治療特性を有するセラミックスの研究開発
3. 学会等名 第8回釧路高専若手理・工学セミナー
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Nguyen Thanh Son
2. 発表標題 次世代航空機用耐環境コーティング複合材料における自己修復特性の評価
3. 学会等名 平成30年度高専・長岡技科大（機械創造工学専攻）技学セミナー
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Nguyen Thanh Son
2. 発表標題 Crack-healing and strength recovery of ytteribum disilicate based composites
3. 学会等名 12th International Conference on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications (CMCEE2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
ベトナム	Duy Tan University	The University of Danang		
米国	Idaho National Laboratory			