

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 7 月 13 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24760093

研究課題名(和文) 自己治癒における改変機構の解明と次世代自己治癒セラミックスの創製

研究課題名(英文) Development of Advanced Self-Healing Ceramics Including Remodeling Mechanism

## 研究代表者

長田 俊郎 (Osada, Toshio)

独立行政法人物質・材料研究機構・構造材料ユニット・研究員

研究者番号：50596343

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：生命体の主な構造用部材である“緻密骨”が持つ改変期を含む自己治癒機能を次世代航空機エンジンの静翼等の候補材である酸化物系セラミックス基複合材に発現し、その信頼性を抜本的に改善することが本研究の目的である。本研究ではセラミックスのき裂治癒機構の解明およびき裂治癒による強度回復モデルの提案を行った。提案式は実験値と良く一致することから、本モデルは様々な酸化誘起型自己治癒セラミックスにおいて使用温度におけるき裂治癒速度予測に極めて有用である。また、本モデルは治癒エージェントの酸化特性やマイクロ組織等の材料特性を含むことから、次世代自己治癒セラミックスの設計指針を構築する上で極めて有用である。

研究成果の概要(英文)：Our final target in this project is to overcome the reliability issues in brittle oxide based ceramics composite by using self-crack-healing function bioinspired from human compact bone. The function allows the self-healing ceramics to be an attractive candidate for the next-generation turbine blade materials. We here try to clarify the self-healing mechanics and to propose the model for strength recovery in the oxidation-induced self-healing ceramics as an example of alumina/SiC composites. The predicted strength recovery rate showed in good agreement with experimental values. Thus, the model will be a useful to establish the design guide of next-generation self-healing ceramics for the jet engine applications.

研究分野：材料工学

キーワード：耐熱材料 自己治癒材料 セラミックス 破壊力学

### 1. 研究開始当初の背景

(1) セラミックス基複合材は Ni 基超合金の代替材として、次世代航空機エンジンやマイクロガスタービン等の高温構造部材への適用が期待されている。特に、酸化物系セラミックス基複合材は炭化ケイ素/炭化ケイ素複合材 (SiC/SiC) に比べ耐酸化性に優れるため、実用化の期待が高まっている。しかしながら、破壊靱性値が極めて低いため、使用中に異物の衝突や熱衝撃等で発生した微小なき裂が部材の致命的な損傷となる。この様な材料の低信頼性が酸化物系セラミックスの実用化の第一の障壁である。

この様な問題に対し、我々生命の体を構成する“緻密骨”の持つ機能を複合材に模倣することが最も有効であると期待している。骨は人体における主要な構造用部材であり、その中では、日常生活及び突発的なアクシデント (交通事故等) により、微視的及び巨視的ななき裂が日常的に発生・進展している。しかしながら、それらなき裂の発生自体を引き金として“自己治癒機能; 炎症期、修復期、改変期” [1] を発動させ、劣化した機能 (ここでは強度) を“完全回復”することが可能である。さらに“階層的強化構造” [2] が、それらなき裂の進展を抑制し、自己治癒に必要な十分な時間を与えている。これら二つの機能の共存により、緻密骨は脆性材料でありながら、一般的な脆性材料よりも遥かに高い信頼性と長い寿命を持つ。これら機能を、酸化物系セラミックス基複合材に付与することが可能ならば、将来の実用化の障壁に対するブレイクスルーとなり得る。

### 2. 研究の目的

生命体の主な構造用部材である“緻密骨”が持つ改変期を含む自己治癒機能を次世代航空機エンジンの静翼等の候補材である酸化物系セラミックス基複合材に発現し、その信頼性を抜本的に改善することが本研究の目的である。本研究では、提案されている自己治癒セラミックスの中で、唯一完全な強度回復を達成する材料である Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC 複合材 [3] に注目し、その改変期を含む自己治癒の強化機構の解明及びそれによる強度回復機構のモデル化を試みる。これにより、完全な強度回復に必要な“改変期を含む自己治癒”の提案と、次世代自己治癒セラミックス設計指針の構築を目指す。

### 3. 研究の方法

供試材は、アルミナ粉末 (平均粒径 0.2 $\mu$ m) に炭化ケイ素粒子 (平均粒径: 0.27 $\mu$ m) を 30vol.% 複合した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/30 vol.% SiC 複合材を用いた。焼結体から試験片を切り出し、ビッカース硬度計により、表面に長さ約 100 $\mu$ m アスペクト比 0.9 の半楕円予き裂を導入した。予き裂は 1200 $^{\circ}$ C および 1000 $^{\circ}$ C、1~300 時間、大気中の条件でき裂治癒処理を施した。き裂治癒材の強度は三点曲げ試験により評価した。き裂治癒部のマイクロ構造は、走査型電子顕微

鏡 (SEM) と集束イオンビーム加工装置 (FIB) を直角に配置した微細組織三次元マルチスケール構造解析装置 (FIB-SEM) を用い評価した。

### 4. 研究成果

#### (1) 自己治癒の強化機構の解明

① 自己治癒セラミックスのき裂治癒挙動と破壊起点:

図 1 に複合材のき裂治癒挙動と破面の SEM 像を示す。1200 $^{\circ}$ C におけるき裂治癒材の強度は、5 時間の熱処理により無欠陥材と同程度にまで回復し、それ以上では一定の値を示した。この際、5 時間未満の熱処理を施した試験片の破壊起点は、破面 (a) に示すような予き裂の最大開口部に対応する圧痕近傍であり、それ以上の場合、破壊起点は破面 (b) に示すように全て予き裂部外に遷移した。従って、強度および破壊起点の両面から 1200 $^{\circ}$ C における最短のき裂完治時間は 5 時間であると結論づけられる。以上のように、完全な強度回復達成する本複合材の自己治癒機構の解明には、予き裂の最大開口部からの破壊を決定する、酸化物によるき裂面間の接合挙動および未修復欠陥の幾何学形状を十分に理解する必要があることが明らかとなった。

② き裂治癒部のナノ・ミクロスケール構造解析:

図 2 に予き裂材、1200 $^{\circ}$ C-1 時間、および 1200 $^{\circ}$ C-50 時間治癒材の予き裂最大開口部の断面 FIB-SEM 像を示す。図 2 (a) に示すように、ビッカース硬度計で導入したき裂は、主にアルミナ粒界と凝集した SiC の粒内・粒界を伝播しており、圧痕近傍の最大き裂開口量は約 150 nm であった。また、圧痕直下には、複数の粒界割れが集合したプロセスゾーン域が確認された。さらに、SiC の凝集体の直径は、

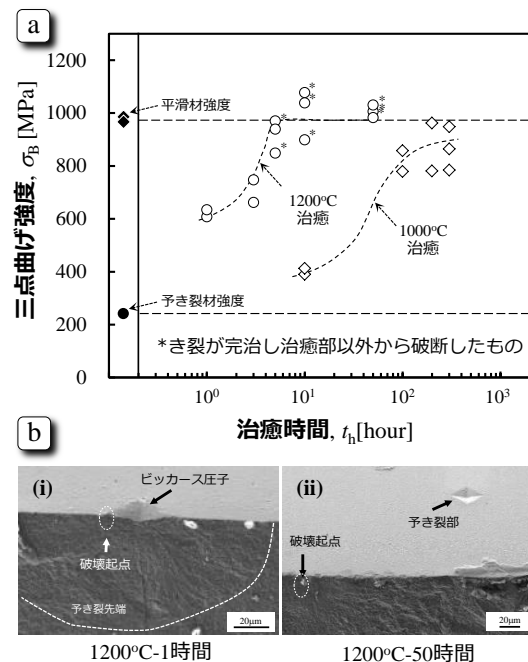


図1 (a)強度回復挙動および(b)破壊起点

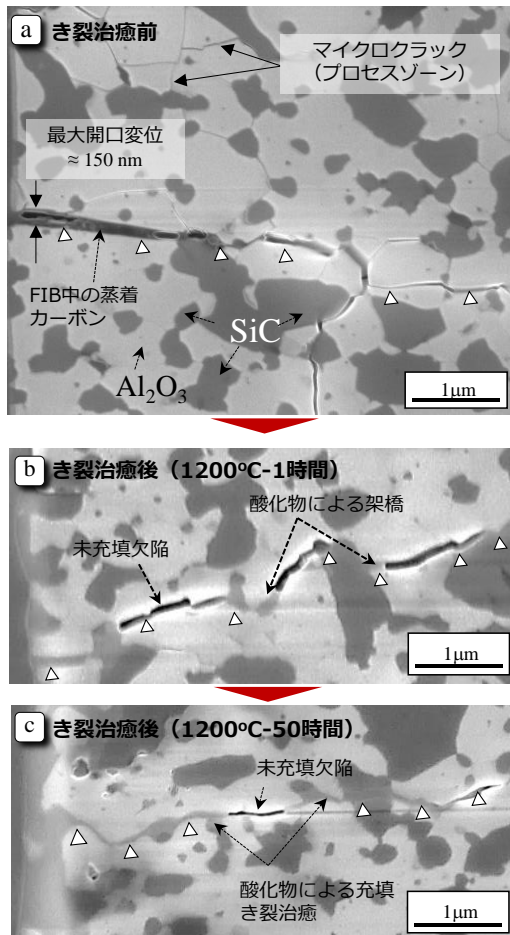


図2 FIB-SEMにより取得した、き裂治癒部の断面写真：(a)予き裂材、(b) 1200°C-1時間、および (c) 1200°C-50時間き裂治癒材

SiC 粒子径 (平均粒径 0.27 $\mu\text{m}$ ) に対し、8~20 倍程度の 2~5 $\mu\text{m}$  程度まで粗大化していた。

強度回復が未達成 (1200°C-1 時間) なき裂治癒材の予き裂最大開口部は、き裂面に曝露された SiC が酸化し、生成した酸化物がき裂面間を部分的に接合・架橋していた。また、酸化物による架橋は凝集した SiC が存在する箇所から開始され、酸化物の増加と共に徐々に母材であるアルミナ/アルミナ間に拡大し、未修復欠陥が縮退していく様子が確認された。その未修復欠陥の大きさは、二次元的には 2~5 $\mu\text{m}$  程度であった。しかしながら、三次元的には未修復き裂は三次元的に連結し、大きな欠陥を形成していた。この様に、酸化物量がき裂体積に対し少量である場合、予き裂最大開口部には多数の未修復欠陥が存在し、それらが三次元的に連結しているため、完全強度回復が達成されなかったのだと考えられる。一方、完全強度回復を果たしたき裂治癒部は、き裂体積に対し十分な量の酸化物が生成したため、1 時間のもとは比較して三次元的に十分に充填・接合されていた。しかしながら、完全強度回復を達成した治癒部であっても、未修復な欠陥がいくつか確認された。その欠陥サイズは最大で 1 $\mu\text{m}$  程度であり、本複合材が潜在的に有している内部欠陥サイズに対し十

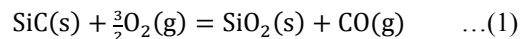
分に小さい値であると予想される。

以上の結果より、FIB-SEM を用いたマルチスケール構造解析により、今まで理解が不十分であった、き裂治癒過程におけるき裂面間の接合挙動と未修復欠陥の幾何学形状を把握可能であることが明らかとなった。また、それら挙動は、複合した SiC 分散状況や形状に相関を持つことが明らかとなった。

## (2) 酸化誘起型自己治癒のモデル化

### ① 体積増加によるき裂充填モデル

酸化誘起型自己治癒によるセラミックスの強度回復は、非酸化物である SiC の高温酸化により生成した酸化物が発生した表面き裂を充填することで達成される SiC のパッシブ酸化は以下のように示される。



従って、き裂の充填は SiC(s) から SiO<sub>2</sub>(s) への体積膨張  $\Delta V_{\text{CH}}$  により達成され、酸化物によるき裂の充填率  $f_{\text{CH}}$  は

$$f_{\text{CH}} = \frac{\Delta V_{\text{CH}}}{V_{\text{C}}} = \frac{\Delta V_{\text{CH}}^{\text{C}} + \Delta V_{\text{CH}}^{\text{H}}}{V_{\text{C}}} \quad \dots(2)$$

と表される。ここで、 $V_{\text{C}}$  はき裂体積であり、ピッカーズ予き裂の最大開口変位 (図 2) 等本研究で得られた幾何学形状データより算出可能である。また、 $\Delta V_{\text{CH}}^{\text{C}}$  および  $\Delta V_{\text{CH}}^{\text{H}}$  はそれぞれ一定温度および昇降温時における体積膨張量を示す。図 1 (a) に示すように高温でき裂は短時間で完治するため、 $\Delta V_{\text{CH}}^{\text{C}}$  に対し  $\Delta V_{\text{CH}}^{\text{H}}$  が無視できず、考慮が必要となる。

$\Delta V_{\text{CH}}^{\text{C}}$  は SiC の等温酸化式より予測可能である。一般的に酸化による SiC 単位面積当たりの重量増加は下式のような Wagner モデルに従った放物線則に従うとされる。

$$\Delta V_{\text{CH}}^{\text{C}} = \frac{2Af_v f_E}{\Delta\rho} \left\{ k_0 \exp\left(\frac{-E_A}{RT_H}\right) t_H \right\}^{\frac{1}{2}} \quad \dots(3)$$

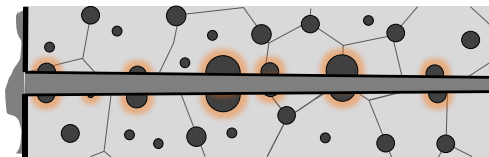
ここで、 $A$  はき裂片面の面積、 $f_v$  は SiC 粒子の体積率、 $f_E$  は SiC 暴露率、 $t_H$  は治癒時間である。 $\Delta\rho$  は(1)式による単位重量増加当たりの体積増加であり反応・生成物のモル質量および密度より計算可能である。また、 $k_0$  は頻度因子、 $E_A$  は酸化の活性化エネルギー、 $R$  は気体定数、 $T_H$  は治癒温度である。等温酸化試験の結果より、SiC 焼結体において報告されている  $k_0$  および  $E_A$  の値を使用した。

一方で、 $\Delta V_{\text{CH}}^{\text{H}}$  は  $\Delta V_{\text{CH}}^{\text{C}}$  を室温から治癒温度  $T_H$  まで積分することで推定可能である。本積分には指数積分  $\text{Ei}(x)$  の計算が必要のため詳細は省略するが、本式により  $\Delta V_{\text{CH}}^{\text{H}}$  を理論的に推定可能となる。以上のような計算より、 $f_{\text{CH}} \geq 1$  の場合はき裂完治および  $f_{\text{CH}} < 1$  の場合は未充填といった判定が可能となる。

### ② 非線形破壊力学を用いた強度回復モデル

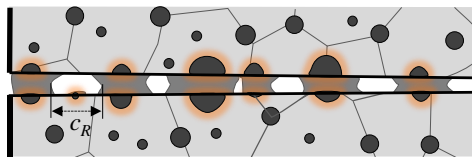
$f_{\text{CH}} < 1$  の場合、図 2 (b) のように治癒部には極めて微細な未修復欠陥が残存している。こ

I.  $f_{CH} \geq 1$ : 完全充填 (き裂完治)



II.  $f_{CH} < 1$ : 未充填 (強度未回復)

① き裂架橋型モデル (強度上限値)



② き裂縮退型モデル (強度下限値)

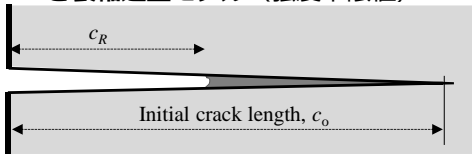


図3 き裂治癒部のマイクロ組織観察により提案する酸化誘起型自己治癒による強度回復モデル：  
(I) き裂完治 (II) 強度未回復

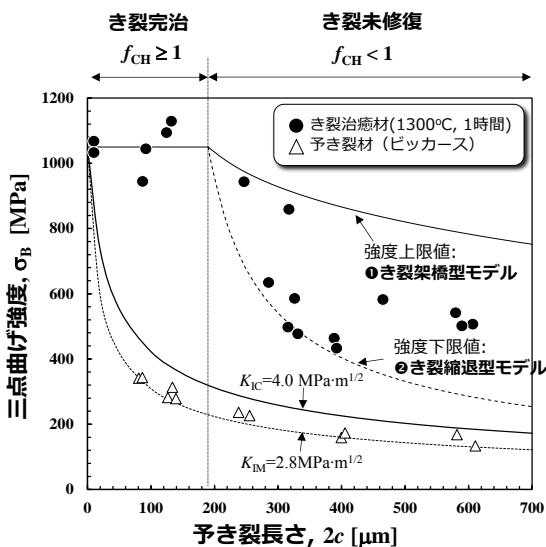


図4 き裂治癒による強度回復モデルの提案と実験値の比較

の様な微細な欠陥は、線形破壊力学の適用可能な小規模降伏条件を満たさないため、破断強度を予測するためには、き裂先端の塑性域(セラミックスの場合：プロセスゾーン域)の影響を考慮した非線形破壊力学によるモデル化が必要不可欠である。微細欠陥からの破壊強度の予測には、安藤らが提案しているプロセスゾーン寸法破壊基準が極めて有用である。欠陥材の破壊強度 $\sigma_c$ は下式で表すことが可能である。

$$\sigma_c = A \cos\left(\frac{8Fc\sigma_F^2}{\pi K_{IC} + 8Fc\sigma_F^2}\right) \frac{2\sigma_F^2}{\pi} \quad \dots (4)$$

ここで、 $K_{IC}$ は小規模降伏条件下で得られる破壊靱性値、 $\sigma_F$ は表面無欠陥材の破断強度、 $F$ はき裂形状や応力負荷形式に依存した形状係数である。従って、高温酸化後の微細な未修復欠陥の寸法 $c_R$ および形状係数 $F$ が予測できれ

ば、 $f_{CH} < 1$ の場合のセラミックスの強度を推定可能となる。

しかしながら、未修復欠陥の厳密な $c_R$ および $F$ を予測することは極めて困難である。従って、図2のマイクロ組織観察結果に基づき、図3に示すような、破断強度の上限および下限となる条件として、それぞれ①き裂架橋型治癒モデルおよび②き裂縮退型治癒モデルを提案する。き裂架橋型治癒モデルの場合、生成した酸化物がき裂面間を架橋するため未修復欠陥の寸法 $c_R$ は、初期き裂長さ $c$ ではなく炭化ケイ素の粒子間距離に依存する。一方、縮退型治癒モデルにおける $c_R$ は初期き裂長さ $c$ と充填率 $f_{CH}$ の関数として表すことが出来る。以上のモデルを用いることで、未治癒な自己治癒セラミックスの強度回復速度を推定可能である。

図4に実験より得られた $Al_2O_3/30vol\%SiC$ 複合材のき裂治癒材および予き裂材の強度および強度推定結果を示す。予き裂材の強度は、ビッカース圧痕周辺の引張り残留応力を考慮する必要があるため、(4)式において、 $F=0.69$ を用いると、 $K_{IC}=K_{IM}=2.8 MPa \cdot m^{1/2}$ であった。過去の研究より、破壊靱性値の真値は $K_{IC}=K_{IM}/(1-0.3)=4.0 MPa \cdot m^{1/2}$ であることが明らかとなっている。一方、(2)～(3)式より、 $1300^\circ C-1h$ の条件でき裂治癒をした場合、完治可能な最大き裂長さ( $f_{CH}=1$ )は $2c=190\mu m$ と推定され、実験値と良い一致を示した。更に、それ以上の予き裂長さにおいては、 $1300^\circ C-1h$ の熱処理を施してもき裂は未修復と予測されるが( $f_{CH} < 1$ )、き裂架橋型治癒モデルおよびき裂縮退型治癒モデルを用い $c_R$ を推定することで、強度回復を推定可能である。き裂治癒材の強度は上限値および下限値の範囲内に分布し、モデルと良い一致を示した。

(3) 以上のように本研究ではセラミックスのき裂治癒機構の解明およびき裂治癒による強度回復モデルの提案を行った。提案式は実験値と良く一致することから、本モデルは提案されている様々な酸化誘起型自己治癒セラミックスにおいて様々な温度におけるき裂治癒速度予測に極めて有用である。また、本モデルは治癒エージェントの酸化特性やマイクロ組織等の材料特性を含むことから、次世代自己治癒セラミックスの設計指針を構築する上で極めて有用である。

(4) 以上のような自己治癒の速度論解析結果を用い、改変期を含む新規自己治癒セラミックスの創製に挑戦した。詳細な結果の言及は控えるが、合金設計及び組織設計の結果、従来材よりも60000倍高速でき裂を完治可能な極めて高機能な自己治癒セラミックスの開発に成功した。これら成果は国内及び国際特許として出願済みである。今後権威ある国際的に投稿予定である。

<引用文献>

- ① Taylor et al., Living with cracks: Damage and repair in human bone, *nature materials* vol. 6

(2007) 263-268.

- ② Wegst et al., *Bioinspired structural materials, nature materials* vol. 14 (2015) 23-36.
- ③ Osada et al., *Self crack-healing behaviour in ceramic-matrix composites, Advances in ceramics matrix composites, Woodhead Publishing Ltd., (2014) 410-441*

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① 長田俊郎、鴨田紀一、酸化速度論と非線形破壊力学を用いた自己治癒セラミックスのき裂治癒速度予測、日本機械学会 2014 年次大会講演論文集、CD-ROM、2014、JO470104、1-3 査読なし
- ② 鴨田紀一、長田俊郎、三留正則、原徹、高橋宏治、自己治癒セラミックスにおけるき裂治癒部のナノ-マイクロ構造解析、日本機械学会 2014 年次大会講演論文集、CD-ROM、2014、JO470206、1-3 査読なし
- ③ T.Osada, Kinetic model for self-crack healing in ceramics and possibility of turbine blade application, *Proceedings of the 4th International Conference on Self-Healing Materials, 2013,573-577* 査読あり

[学会発表] (計 8 件)

- ① 長田俊郎、航空機エンジン用次世代耐熱材料の創製、第 169 回春期講演大会、日本鉄鋼協会、2015 年 3 月 18 日、東京大学駒場 I キャンパス、東京都目黒区
- ② 長田俊郎、三留正則、原徹、耐熱セラミックス開発における新たな展開-自己亀裂治癒セラミックスの設計・開発-、第 14 回 NIMS フォーラム、2014 年 10 月 9 日、東京国際フォーラム、東京都千代田区
- ③ 鴨田紀一、長田俊郎、三留正則、原徹、高橋宏治、自己き裂治癒機能を有する耐熱セラミックスのマルチスケール構造解析、日本金属学会、秋期講演大会、2014 年 9 月 26 日、名古屋大学、名古屋
- ④ 長田俊郎、原田広史、谷月峰、中尾航、航空機エンジン用次世代耐熱材料の開発と今後の展望、高温強度と組織形成の材料科学研究会「平成 25 年度夏の学校」、日本金属学会、2013 年 8 月 30 日、ラフォーレ蔵王、宮城県刈田郡蔵王町
- ⑤ 鴨田紀一、長田俊郎、高橋宏治、原徹、セラミックスの自己き裂治癒における改変機構の解明、日本金属学会、2013 年 3 月 27 日、東京理科大、東京都新宿区神楽坂

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

名称：治癒活性剤を含む酸化誘起型自己治癒セラミックス組成物、その製法及びその用途、並びに酸化誘起型自己治癒セラミックス組成物の高機能化方法

発明者：長田俊郎、鴨田紀一、原徹、三留正則、阿部太一、大村孝仁、中尾航  
権利者：国立研究開発法人物質・材料研究機構、国立大学法人横浜国立大学  
種類：特許  
番号：特許願 2015-122293 号  
出願年月日：平成 27 年 6 月 17 日  
国内外の別：国内

名称：治癒活性剤を含む酸化誘起型自己治癒セラミックス組成物、その製法及びその用途、並びに酸化誘起型自己治癒セラミックス組成物の高機能化方法

発明者：長田俊郎、鴨田紀一、原徹、三留正則、阿部太一、大村孝仁、中尾航  
権利者：国立研究開発法人物質・材料研究機構、国立大学法人横浜国立大学  
種類：特許  
番号：PCT/JP2016/067513  
出願年月日：平成 28 年 6 月 13 日  
国内外の別：PCT 出願 (海外)

○取得状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
取得年月日：  
国内外の別：

[その他]

ホームページ等

- ① 化学工業日報、5 面、「物材機構 自己治癒型セラ開発-炭化ケイ素で修復 タービン部材などの-」2013 年 11 月 25 日(月)

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

長田 俊郎 (OSADA, Toshio)

独立行政法人物質・材料研究機構、元素戦略材料センター構造材料ユニット強度設計グループ・研究員

研究者番号：50596343