

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

グエン タン ソン*, 高橋 剛*, 中山 忠親**

Study on self-healing ability in ceramic matrix composite reinforced with silicon carbide nanofillers

Son Thanh NGUYEN¹, Tsuyoshi TAKAHASHI¹, Tadachika NAKAYAMA²

In the next-gen aircraft turbine engine, environmental barrier coating (EBC) is employed to protect the silicon carbide (SiC) blades against hot steam, the main cause for the SiC vaporization. The uppermost ceramic layer of EBC is susceptible to cracking caused by foreign object debris or thermal shock, thus self-crack healing ability is necessary. This layer can be dispersed with a healing agent material which reacts with oxygen at high temperature to form molten glass, whose volume expansion helps to close the cracks gap and heal the surface cracks. In this research, we fabricate SiC/Yb₂Si₂O₇-Yb₂SiO₅ nanocomposites and investigate their self-crack healing ability. The healing ability was studied by using Vickers indenter and scanning electron microscope. Bending strength of the composites before and after crack healing was measured to demonstrate the benefit of healing on minimizing the fracture probability. Two kinds of SiC healing agent having different morphologies were used with various volume fractions to investigate their effect on the healing ability and strength recovery. The results of this research can be important for the development of self-healing materials applied in gas turbine blades.

Key word: self healing, ceramic matrix composite, silicon carbide, environmental barrier coating, strength

1. はじめに

セラミックスは耐高温性、耐摩耗性更には高硬度の他に熱膨張が極めて小さく熱伝導率も低いことなど金属材料よりも機械的性質の優れている面が多々ある。特に使用温度に関して言えば通常の金属材料を力学機能材料として使用できる限界温度はせいぜい約 1000℃ であるのに対して、セラミックスの限界温度は 2000℃ であり、金属材料に比べて遥かに優れている。

この材料の適用が期待されている機械部品に航空機用ジェットエンジンのタービンブレードがある。背景には、近年の航空輸送量の増大に伴い、次世代ガスタービンの更なる効率向上を求める強い要求が挙げられる[1]。直面する課題としては、2020 年代にタービンの運転温度は 1500℃ に達すると予想され、その温度は従来の耐熱超合金の限界温度を超えていることにある。対策案として、ブレード材料として新たに SiC

* 釧路工業高等専門学校

** 長岡技術科学大学

繊維強化 SiC 複合材（以後、SiC_f/SiC_mと称す）が提案されている[2,3]。具体的には、ボーイング 777X 等の次世代機には米国 GE 社の LEAP エンジンが利用されることが決定している[4]が、Ni の超合金と比較すると SiC のほうが軽く、加えて Ni の融点が 1455°C に対して、SiC のそれは 2730°C と著しく高いため航空機のタービンブレードはより高速回転することができ、その分エネルギー効率が向上する。但し、SiC には水蒸気環境において極めて蒸発し易い欠点がある。それを抑制するため、ブレードの表面にトップコート材 SiC_f/SiC_m を耐環境コーティング(EBC) することができるので、一般的に耐熱性に優れたセラミックスが使用されている[5]。なお、セラミックスは破壊靱性が低いため、運転中にバードストライクのような外来物の衝突により脆性破壊を生じる課題を有する。打開策として、セラミックスに自己修復能力を付与することで、亀裂が発生したとしても周囲の熱を利用して亀裂の治療（修復）を行うことが可能になる。

自己亀裂修復能力を有するセラミックスの研究がされてきた[6-9]。この自己亀裂修復は、表面にある SiC 等の分散粒子と高温下における酸素反応から生成した SiO₂ ガラスが、亀裂部分を埋める効果を利用している。使用中にも亀裂が発生した場合、上記の効果を利用し亀裂を自己修復して、強度を完全回復でき、信頼性上極めて有利である。著者はこのアドバンテージを活用すべく、SiC/Yb₂Si₂O₇-Yb₂SiO₅ 複合材(SiC の含量は 5~20vol%)を作製し、この材料の有する自己修復能力を実証した[10]。粒状(particulate)の SiC を使用した方が、より自己修復効果が高いことが分かった。一方、ウィスカー(whisker)の SiC を使用場合、曲げ強度が優れたことを確認した[11]。

以上のことから本研究では、著者らが開発した自己き裂修復セラミックス(SiC/Yb₂Si₂O₇-Yb₂SiO₅ 複合材)における SiC 種類の添加量の調整することで自己亀裂修復能力と機械特性の最適化を行うと共に、EBC 用の高温強度セラミックスに適した自己亀裂治療能力の発現を目的に実験的検討を行う。

2. 実験装置・方法

2.1. 材料と合成方法

複合材は、固相反応とホットプレス法によって合成した。Yb₂O₃ (99.9%, 信越化学) および SiO₂ (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(イビデン)と SiC ナノウィスカー(99%, 高純度化学研究所)を追加して、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°C 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(FVPHP-R-5, FRET-18, 富士電工工業)を用い、アルゴン(Ar)ガス中において 30 MPa, 1550°C で 1 時間保持するホットプレス法による焼結体(φ44mm)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。なお、SiC はとても硬いため 1μm の粒子を持つダイヤモンドスラリーを使用した。

2・2 測定と分析

SiC ナノフィラー(粒子, ウィスカー)の比表面積は、吸着等温式[12]により測定した。測定方法は、ガス収着分析装置(AutoSorb-1 Quantachrome Instruments)により、-195.8°C 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°C で 90 分間脱気した。測定したナノ粒子の比表面積は 17.16m²/g である。一方、六角形の棒状ウィスカーの比表面積(8.47m²/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°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(HV-100, ミットヨ)を用い、仕上げ面に 9.8N (1kgf)の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(島津製オートグラフ AG-100kNXplus)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 σ_B は、式(1)によって求めた。

$$\sigma_B = \frac{3PL}{wt^2} \quad (1)$$

ここで、 w と t は試験片の幅と厚さ、 P は試験片が破損したときの荷重である。上記の万能試験機とバーナ及び赤外線温度計と組み合わせて、高温曲げ強度を測定した。

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。1250°C 加熱温度と 2 時間の条件で焼きなまし、亀裂治癒能力を活性化した。但し、SiC20%の場合、大きな熱残留応力ため破壊しないように 850°C、15 分間とした。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。

3. 結果の解釈及び考察

3.1. 自己修復のメカニズム

自己修復とは、材料自体が亀裂を修復する能力のことである。材料に亀裂が発生すると、材料に含まれる SiC が空気中の酸素で酸化され、表面に SiO₂ ガラスが生成される。この SiO₂ と Yb₂SiO₅ の反応で形成された Yb₂Si₂O₇ の体積膨張により表面の亀裂を修復する。Fig. 2 は、複合材の自己亀裂修復プロセスの概略図である。Fig. 1(a) に示すように SiC ナノ粒子は、Yb₂Si₂O₇/Yb₂SiO₅ のマトリックスに均一に分散している。そこに複合材の表面に押し込み荷重が加わると、亀裂が圧痕の角から発生し、一部のマトリックスと SiC 粒子を介して伝播し、複合材の表面に欠陥が生じることになる。

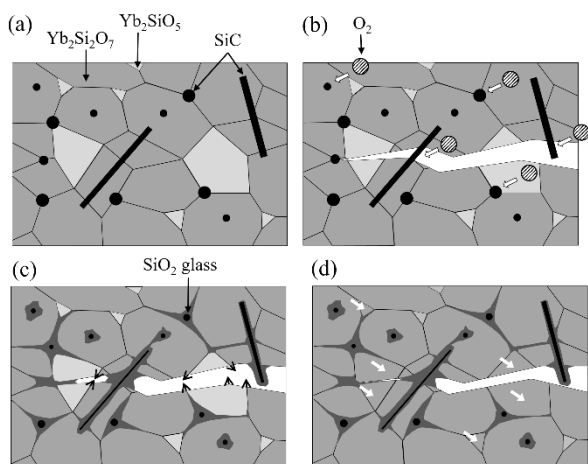
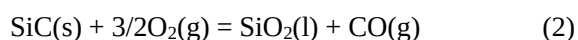


Fig.1 Schematic illustration for surface crack healing in Yb₂Si₂O₇-Yb₂SiO₅/SiC composite: (a) before cracking, (b) after cracking; (c) oxidation and volume expansion by annealing (black arrows show the preferred direction of volume expansion; (d) after annealing (white arrows indicate newly formed Yb₂Si₂O₇ grains)

加熱の際、Fig. 1(b) 及び Fig. 1(c) に示すように、SiC と酸素は式(2)に従って反応し SiO₂ ガラスと CO ガスを生成する：



以上の反応で計算熱力学に関するソフトウェア (CaTCalc SE, AIST) を用い計算し、Fig. 2 であるエンタルピー対温度のグラフを得る。反応

(2)のモルエンタルピー $H_m = -938\text{kJ/mol}$ を確認できた (“-”の記号は、これが発熱反応であることを示す)。

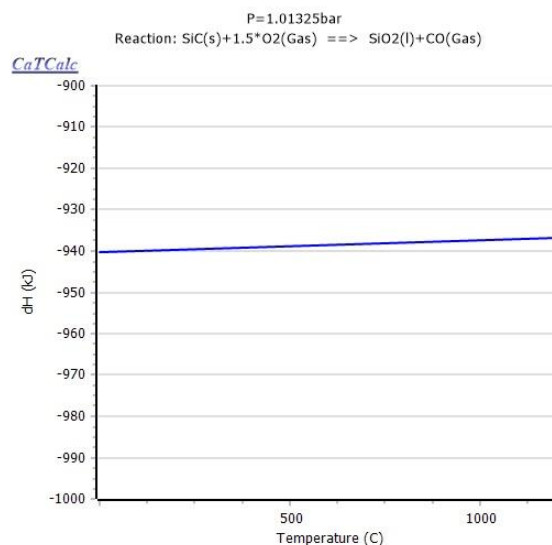
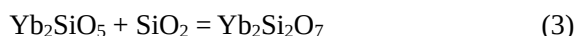


Fig.2 Molar enthalpy of the reaction (2) as a function of temperature

以上の強力な発熱反応によって生成される大量の熱量により、反応部位の局所的な温度は SiO₂ のガラス転移温度 (1202°C) [13]を超えたと考えられる。これは、SiO₂ ガラスの溶融を促進するのに役立つ。即ち、SiO₂ が溶けて広がり、適切な量の SiO₂ が Yb₂SiO₅ と接触すると、式(3)に示す反応で Yb₂SiO₅ を Yb₂Si₂O₇ に変換できるからである。



Yb₂Si₂O₇ の体積密度は Yb₂SiO₅ のそれよりも大きく、SiO₂ のそれは SiC の 2 倍であるため [14], Yb₂Si₂O₇ 生成物は SiC 及び Yb₂SiO₅ 反応物の総体積損失よりも体積が大きくなる。つまり、この新しく形成された Yb₂Si₂O₇ は、複合材の体積を膨張させる傾向がある。複合材の高密度な構造により、材料内部での Yb₂Si₂O₇ の膨張は厳しく制限されるため、結果的に Fig. 1(c)及び(d)に示すように亀裂に向かって膨張するしかなくなる。

3.2. 自己修復速度と機械特性の関係

Fig.3 は、SiC 含有割合が異なる各複合材を空气中で 2 時間焼きなましした後の XRD 分析と SEM 観察の結果を示したものである。5vol% SiC 含有する複合材の SEM 画像から、焼きなまし後に亀裂が一部修復されたことが確認できた。この複合材の Yb₂SiO₅ の XRD ピーク強度は SiC 含有 0vol%のそれよりも低くなったことから、

Yb_2SiO_5 割合が減少したことが分かった。一方、10vol% SiC に関しては、 Yb_2SiO_5 の XRD ピーク強度が更に低くなっていることから、5vol% SiC 含有よりも反応が強く起こったと考えられる。20vol% SiC を含有する複合材の XRD パターンと SEM 画像を見ると、空気中で焼きなまし後表面の Yb_2SiO_5 が殆ど消えて、亀裂は完全に修復できたことを確認した。

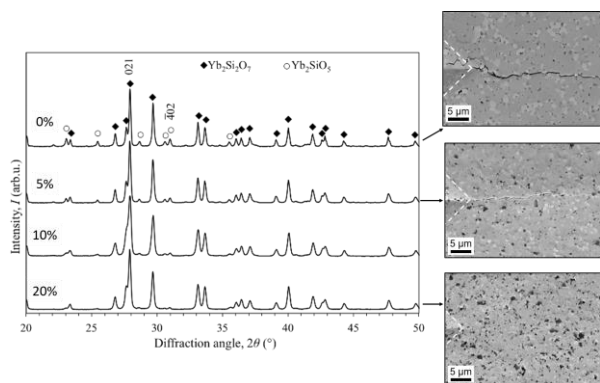


Fig.3 XRD patterns and SEM images of the surface of the composites with 0, 5, 10, 20 vol% SiC, after annealing

Fig.4 に、圧痕無し(as-polished), 圧痕有り(as-indented), 焼きなまし(annealed) の各試験片(10 vol% SiC)の曲げ強度を示す。 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7/\text{Yb}_2\text{SiO}_5$ セラミックスの曲げ強度 σ_c は 152 MPa であり、これは文献 [15] の強度に匹敵する。SiC との複合材の焼きなまし後の曲げ強度を比較すると、ウィスカー複合材は $\sigma_w = 261$ MPa であるのに対し粒子複合材は $\sigma_p = 178$ MPa である。このことから細長いフィラーを組み込むと、複合材料の強度が大幅に向上することは明らかである。予亀裂の影響により、すべての圧痕有りの試験片の曲げ強度が圧痕無しのそれよりも 30~45% 低下したが、1250°C で 2 時間加熱することにより先の 2 種類の複合材は強度回復した。特にウィスカーの複合材の強度は、圧痕なしの強度 (261 MPa) にほぼ等しい 264 MPa まで完全回復した。一方、粒子の複合材の場合、強度が回復したのみならず、圧痕なしの強度(178 MPa)よりも約 11% も高い 197 MPa まで向上した。2 種類の SiC ナノフィラーにおいて、ナノ粒子は亀裂の修復と曲げ強度の回復率が最も高い効果を発揮できる。一方、ナノウィスカーには、本来複合材の強度を向上させる重要な機能がある。従って、粒子とウィスカーの組み合わせにより、効果的な治癒能力と優れた強度の両方を備えた複合材を得ることが期待できる。

Fig.5 は、研磨された(as-polished)試験片、圧痕挿入された(as-indented)試験片、更に大気中で加熱された (annealed/healed) 試験片の曲げ試験後の外観写真(Fig.5(a))と SEM 画像(Fig.5(b-c))であ

る。圧痕挿入試験片は、曲げ試験中に、亀裂が進展し、試験片の研磨面にある最も弱い箇所を横断破壊した。このように予圧痕を持つ試験片の場合、割れ目は圧痕の亀裂が起点となった(Fig.5(b))。このことから表面上の圧痕は、最も深刻な欠陥であることを分かった。一方、大気中で焼き鈍された試験片(Fig.5(c))では、圧痕から離れた場所から割れ目が発生したことから、圧痕の亀裂は完全に修復されたものと考えられる。

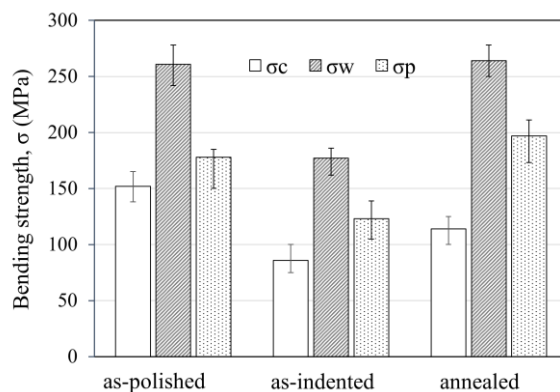


Fig.4 Bending strength of $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Yb}_2\text{SiO}_5$ ceramic (σ_c) and its composites with different SiC (10 vol%) nanofillers: particulate (σ_p) and whisker (σ_w). All specimens were measured at room temperature.

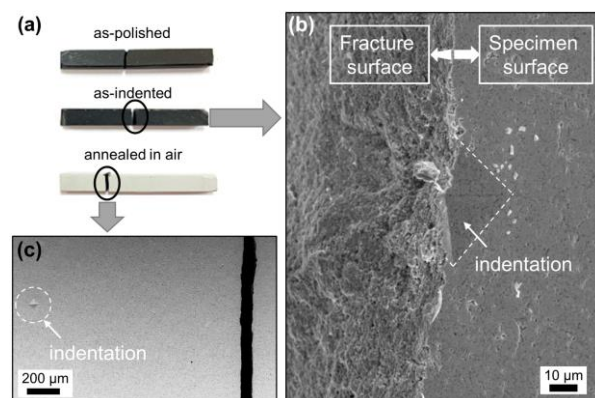


Fig.5 (a) optical images of as-polished, as-indented, annealed in air specimens; (b) fracture developed through indentation in as-indented specimen; (c) fracture distant from indentation in annealed specimen.

3.3 SiC の含量と自己修復の関係

上述したように、粒状(particulate)の SiC 含量が高いほど自己修復効果が良くなり、ウィスカー(whisker)の SiC 含量が高いほど、曲げ強度と硬度が高くなることが分かった。本研究では、自己き裂修復能力と機械特性を最適化するために、 $\text{SiC}/\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Yb}_2\text{SiO}_5$ 複合材における SiC 含有割合の曲げ強度に及ぼす影響を評価した。ここでは、20vol%SiC/ $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Yb}_2\text{SiO}_5$ に焼結された SiC 内のウィスカー(w), 粒子(p)の割合が異なる 5 種類の複合材に対して異なる焼きなまし処理した試験片を用いた曲げ試験による機械的特性の評価を行う。具体的な 5 種類とは、①w:100%,

p:0% ; ②w:75%, p:25% ; ③w:50%, p:50% ; ④w:25%, p:75% ; ⑤w:0%, p:100%である。

曲げ強度の測定結果を Fig.6 に示す。この結果から SiC ウィスカー含有量が増加するほど 3 種類試験片 (as-polished, as-indented, annealed) の強度が向上することを確認した。圧痕挿入された後、各試験片の強度が減少したが焼きなまし (800°C, 15 分) 処理によって元の値よりも更に約 10% 向上した。一方、25vol% 粒子の場合、バーナで 250°C まで加熱した試験片は強度が殆ど回復しなかったが、電気炉バーナで 600°C 以上で加熱された場合は焼きなましに匹敵するほどの回復効果が顕著に現れる。この結果から、自己治癒の最低温度は約 600°C 以上、更にバーナの火炎により亀裂箇所を熱を集中すれば治癒効率が向上できると考えられる。

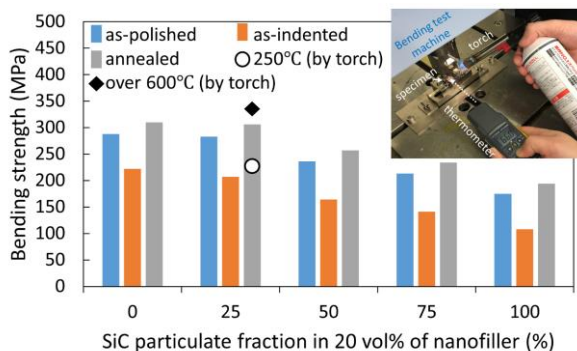


Fig.6 Bending strength of 20vol% SiC composites as a function of SiC particulate fraction (inset: a photograph of high temperature bending strength test)

4. 結言

本研究では、SiC/Yb₂Si₂O₇-Yb₂SiO₅ ナノコンポジットを合成し、それらの亀裂治癒挙動を調査した。次の結果が得られた：

- SiO₂ ガラスによる亀裂への充填と新たに形成された Yb₂Si₂O₇ の体積膨張は、この複合材の亀裂を自己治癒させるのに必要不可欠な重要な現象である。
- 2 種類の SiC ナノフィラーの中で、ナノ粒子は亀裂を完全に修復し、複合材料の曲げ強度を高める最も効果的な修復剤である。一方、ナノウィスカーは、複合材の硬度と強度を向上させる上で重要な役割を果たす。従って、細長いナノ構造を含む微粒子とフィラーの組み合わせにより、効果的な治癒能力と優れた強度の両方を備えた複合材料が得られる。例えば、20vol% の SiC ナノフィラーの最適な体積分率は、25% 粒子と 75% ウィスカーである。
- SiC 系複合材における亀裂治癒を引き起こす最低温度は約 600°C 以上である。更に、亀裂箇所位に集中加熱させることで、治癒率と強度回復効果の両方を促進することができる。

謝辞

本研究は科学研究費補助金（若手研究 18K014086）を受け遂行したものです。SEM 観察に協力して頂いた釧路工業高等専門学校の江口陽人技術職員に感謝いたします。

文献

- [1] J.H. Perepezko, The hotter the engine, the better, *Science* 326 (2009) 1068–1069.
- [2] I. Spitsberg, J. Steibel, Thermal and Environmental Barrier Coatings for SiC/SiC CMCs in Aircraft Engine Applications, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 301 (2004) 291–301.
- [3] N.P. Padture, Advanced structural ceramics in aerospace propulsion, *Nat. Mater.* 15 (2016) 804–809.
- [4] J. Steibel, Ceramic matrix composites taking flight at GE Aviation, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 98 (2019) 30–33.
- [5] B.T. Richards, H.N.G. Wadley, Plasma spray deposition of tri-layer environmental barrier coatings, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 3069–3083.
- [6] K. Ando, K. Furusawa, K. Takahashi, S. Sato, Crack-healing ability of structural ceramics and a new methodology to guarantee the structural integrity using the ability and proof-test, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 549–558.
- [7] W. Nakao, S. Mori, J. Nakamura, K. Takahashi, K. Ando, M. Yokouchi, Self-Crack-Healing Behavior of Mullite/SiC Particle/SiC Whisker Multi-Composites and Potential Use for Ceramic Springs, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 1352–1357.
- [8] W. Nakao, K. Takahashi, K. Ando, Threshold stress during crack-healing treatment of structural ceramics having the crack-healing ability, *Mater. Lett.* 61 (2007) 2711–2713.
- [9] T. Osada, K. Kamoda, M. Mitome, T. Hara, T. Abe, Y. Tamagawa, W. Nakao, T. Ohmura, A Novel Design Approach for Self-Crack-Healing Structural Ceramics with 3D Networks of Healing Activator, *Sci. Rep.* 7, 17853 (2017).
- [10] S.T. Nguyen, T. Nakayama, H. Suematsu, T. Suzuki, L. He, H. Cho, K. Niihara, Strength improvement and purification of Yb₂Si₂O₇-SiC nanocomposites by surface oxidation treatment, *J. Am. Ceram. Soc.* 100 (2017) 3122–3131.
- [11] S.T. Nguyen, T. Nakayama, H. Suematsu, H. Iwasawa, T. Suzuki, Y. Otsuka, L. He, T. Takahashi, K. Niihara, Self-healing behavior and strength recovery of ytterbium disilicate ceramic reinforced with silicon carbide nanofillers, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 3139–3152.
- [12] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319.
- [13] M. Ojovan, Glass formation in amorphous SiO₂ as a percolation phase transition in a system of network defects, *J. Exp. Theor. Phys. Lett.* 79 (2004) 632–634.
- [14] P. Greil, Generic principles of crack-healing ceramics, *J. Adv. Ceram.* 1 (2012) 249–267.
- [15] N. Al Nasiri, N. Patra, D. Horlait, D.D. Jayaseelan, W.E. Lee, Thermal Properties of Rare-Earth Monosilicates for EBC on Si-Based Ceramic Composites, *J. Am. Ceram. Soc.* 99 (2016) 589–596.