

同時発表：

筑波研究学園都市記者会、文部科学記者会、  
科学記者会、神奈川県政記者クラブ、大学  
プレスセンター（以上、資料配布）



YNU  
横浜国立大学



## 高速でき裂が完治する自己治癒セラミックスを開発

～骨の治癒がヒントに！フライト中にヒビを治す航空機エンジン用部材の実現へ大きな一歩～

配布日時：平成29年12月21日14時

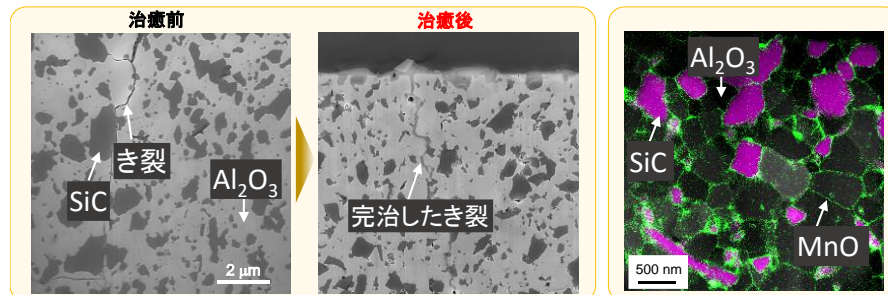
国立研究開発法人物質・材料研究機構

国立大学法人横浜国立大学

国立研究開発法人科学技術振興機構

### 概要

1. NIMSと横浜国大の研究グループは、自己治癒セラミックスが、骨の治癒と同じく炎症・修復・改変期という3つの過程で治癒することを発見しました。さらに骨の治癒の仕組みをヒントに、セラミックスの治癒を促進する物質を結晶の境目に配置することで、航空機エンジンが作動する1000℃において、最速1分で、き裂を完治できる自己治癒セラミックスの開発に成功しました。



図：(左) 自己治癒の様子。完治まで最速1分。(右) ネットワーク状に配置された酸化マンガン（緑）が治癒を促進

2. 自己治癒セラミックスは1995年に横浜国大の研究グループにより発見されて以来、航空機エンジンタービン用の軽量耐熱材料として世界的に注目されてきました。しかし治癒の仕組みが未解明であり、また1200～1300℃の限られた温度領域でしかき裂を完治することが出来ないため、治癒機構を解明し、様々な温度域で高速で完治できるセラミックスの開発が望まれていました。
3. 本研究グループは、自己治癒セラミックスにき裂が入ると、き裂から侵入した酸素と、セラミックスに含まれる炭化ケイ素が反応して二酸化ケイ素が合成され（炎症）、セラミックスの母体であるアルミナと二酸化ケイ素が反応してき裂を充填し（修復）、結晶化して強度が回復する（改変）という三段階で治癒が進むことを明らかにしました。さらに骨の治癒を促進する体液ネットワークをヒントに、セラミックスの治癒を活性化させる酸化マンガン、アルミナの粒界に極微量配置することで（上図参照）、従来材では1000℃で1000時間かかっていたき裂の治癒時間を、最速1分程度で完治させることに成功しました。
4. 本研究成果をもとに、治癒活性相の種類を適切に選定することで、優れた自己治癒機能を自在に付与した、「割れが入っても壊れない」革新的高温用セラミックスの開発を目指します。
5. 本研究は、国立研究開発法人物質・材料研究機構 構造材料研究拠点の長田俊郎主任研究員、原徹グループリーダー、阿部太一主幹研究員、大村孝仁副拠点長、同国際ナノアーキテクト研究拠点の三留正則主席研究員と、横浜国立大学 大学院工学研究院の中尾航教授らの研究チームによって行われました。また、本研究は、日本学術振興会科研費若手（B）（No. JP24760093）、JST 先端的低炭素化技術開発・実用技術化プロジェクト、並びに文部科学省受託事業ナノテクノロジープラットフォームの支援を受けて行われました。
6. 本研究成果は、Scientific Reports 誌のオンライン版に英国時間2017年12月19日10時（日本時間19日19時）に掲載されました。

### 本件に関するお問い合わせ先

（研究内容に関すること）

国立研究開発法人 物質・材料研究機構  
構造材料研究拠点 長田俊郎 主任研究員

E-mail: OSADA.Toshio@nims.go.jp

※海外滞在中のため電話でのお問い合わせは大村まで

TEL: 029-859-2164（大村孝仁）

（報道・広報に関すること）

国立研究開発法人 物質・材料研究機構  
経営企画部門 広報室

TEL: 029-859-2026, FAX: 029-859-2017

E-mail: pressrelease@ml.nims.go.jp

## 研究の背景

航空機産業は今後大きな市場拡大が見込まれ、航空機エンジンの高効率化に寄与する技術開発、特に、耐熱材料の開発は、日本の持続的発展のためにも必要不可欠です。耐熱材料の中でも、人の骨のようにき裂を自律的に治癒できる「自己治癒セラミックス」は、横浜国大発の次世代耐熱材料であり、セラミックスの持つ本質的な脆さと信頼性の低さを抜本的に改善した新たな耐熱材料として、タービン部材への適用が長年大きく期待されてきました。自己治癒セラミックスは、酸化物系セラミックス内に「自己治癒エージェント」と呼ばれている非酸化物系セラミックス（炭化ケイ素 SiC 等）が分散した構造を有しています。き裂が発生すると、自己治癒エージェントが外気の酸素と「自律的に」酸化反応し、生成した酸化物がき裂を「完全に」充填・接合し、強度を完全に回復することが可能です（図 1）。人の骨のようにき裂発生を引き金に「自律的に」かつ「完全に」元通りになるため、自己治癒材料と呼ばれています。しかしながら、アルミナ（ $Al_2O_3$ ）に炭化ケイ素（SiC）を複合した従来材においては、 $1200\sim 1300^\circ C$ の限られた温度領域でしか、き裂を短時間で完治することが出来ないという問題がありました。例えば航空機エンジン中のタービン翼は、 $600^\circ C$ から  $1500^\circ C$ 程度の幅広い温度の燃焼ガス中で使用されていますが、従来材は  $1000^\circ C$ では完治に 1000 時間を要します（図 2）。そこで、幅広い使用環境で高速でき裂を完治できる、自己治癒セラミックスの開発ならびに設計指針の構築が強く求められていました。

これまで、酸化反応性の高い自己治癒エージェントの探索によって、自己治癒する温度領域の拡大と、高速化を目指した研究が行われてきました。しかしき裂が入ったあとに、自己治癒エージェントがどのようにき裂部位を充填していくのか、詳細なメカニズムは未解明のままでした。そのため、セラミックスの治癒機構を調査し、治癒速度を決定する因子解明と、求められる温度環境下において超高速でき裂を完治できる、新たな自己治癒セラミックスの開発と設計指針の構築を目指しました。

## 研究内容と成果

本研究では、航空機エンジン用タービン翼が作動する温度の一つである  $1000^\circ C$ において、従来の  $Al_2O_3/SiC$  複合材に比べ最大で 6 万倍速い 1 分という短い時間でき裂を完治できる新たな自己治癒セラミックスの開発に成功しました。この高速化は、 $Al_2O_3/SiC$  複合材のマイクロ組織構造を変えることなく、治癒活性相という新たな物質をごく少量添加するのみで達成することが可能です（図 2）。

まず、横浜国大で 1995 年に提案され、長年の研究によって優れた高温特性を有することが実証されている  $Al_2O_3/SiC$  複合材の自己治癒機構を、NIMS の有する最先端分析機器とノウハウを用いて詳細に調査しました。その結果、人工的な自己治癒セラミックスにも、骨の炎症・修復・改変期の一部に類似した素過程があることを見出し、これら素過程には、自己治癒エージェントである SiC だけでなく、周囲に存在する母相である  $Al_2O_3$  の存在が重要な役割を果たしていることを明らかにしました。き裂が入ると、外部から侵入してきた酸素と SiC が反応して酸化物（ $SiO_2$ ）が生成されます（炎症期）。その後、 $Al_2O_3$  が生成した  $SiO_2$  と反応し、粘度の低い  $Al_2O_3-SiO_2$  の過冷却融体を一時的に生成してき裂を充填します（修復期）。さらに、過冷却融体が結晶化し、機械的に強固なクリストバライト<sup>(1)</sup>とムライト<sup>(2)</sup>の結晶相を生成する改変期を有することが明らかとなりました（図 1）。

次に、熱力学平衡計算<sup>(3)</sup>を駆使し、 $Al_2O_3$ と同じ役割を持ち、さらに修復・改変期の反応速度を格段に高速化する「治癒活性相」という新たな物質の探索を実施しました。本研究では、 $1000^\circ C$ 付近で使用される高温部材を想定して、酸化マンガ（MnO）が極めて有効であることを計算により見いだしました（図 3）。

一方、MnO の配置に関しては、骨の骨細胞とそのネットワーク構造をヒントに、添加場所を、主なき裂進展経路である、 $Al_2O_3$ の粒界や  $Al_2O_3/SiC$  界面に添加場所を限定・局在化させました。これにより、どこにき裂が入っても、必ずき裂面に MnO が存在することになり、微量添加であっても効果を最大化できます。状態図計算より得られた最適な温度で焼結し、最終的に治癒活性相の 3 次元ネットワーク構造を有する新たな自己治癒セラミックスの開発に成功しました（図 4）。

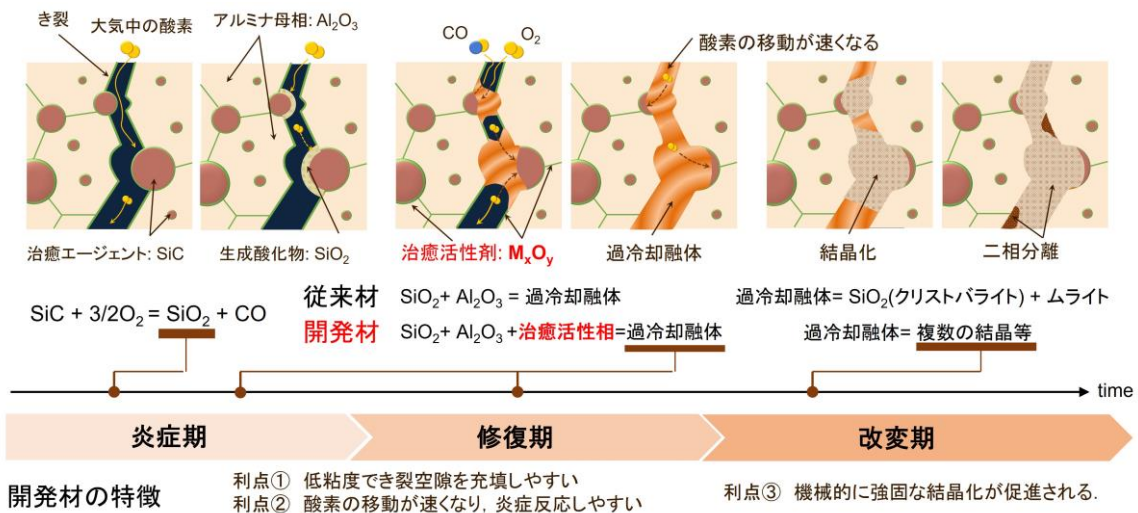


図1 炎症・修復・改変期を通したセラミックスの自己治癒機構と治癒活性相の働き

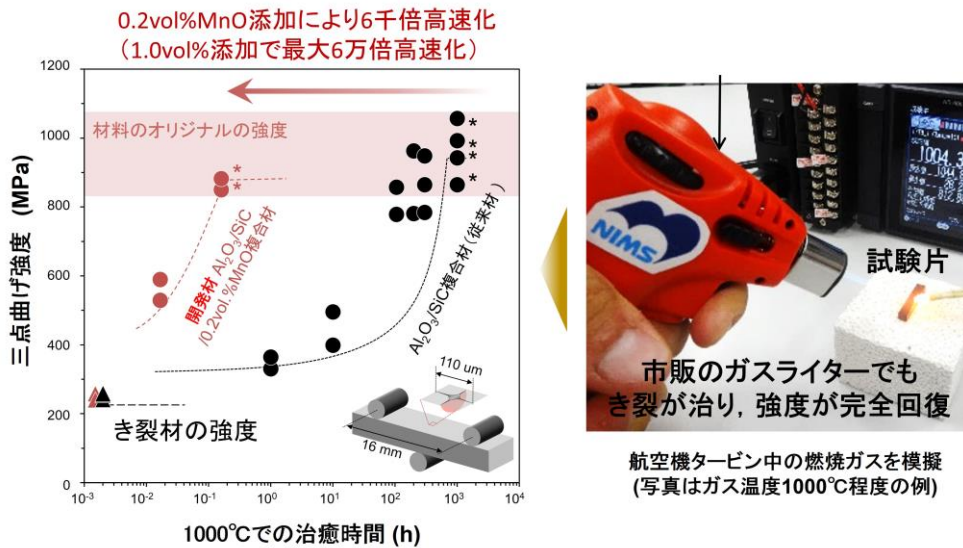


図2 (左) き裂治癒によって破壊強度が回復していく様子。小さなき裂を導入した試験片の強度は1000°Cにおいて10分程度で完全にオリジナルの強度まで回復する。(右) ガスライターでも治癒可能。

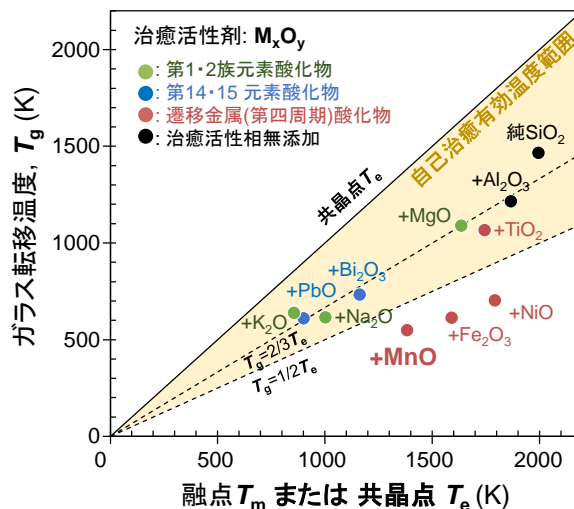


図3 熱力学平衡計算による治癒活性相の選定法。共結点低下が小さく、ガラス転移温度が大きく低下し、自己治癒有効温度範囲が大きい酸化物グループの中から MnO を選定。



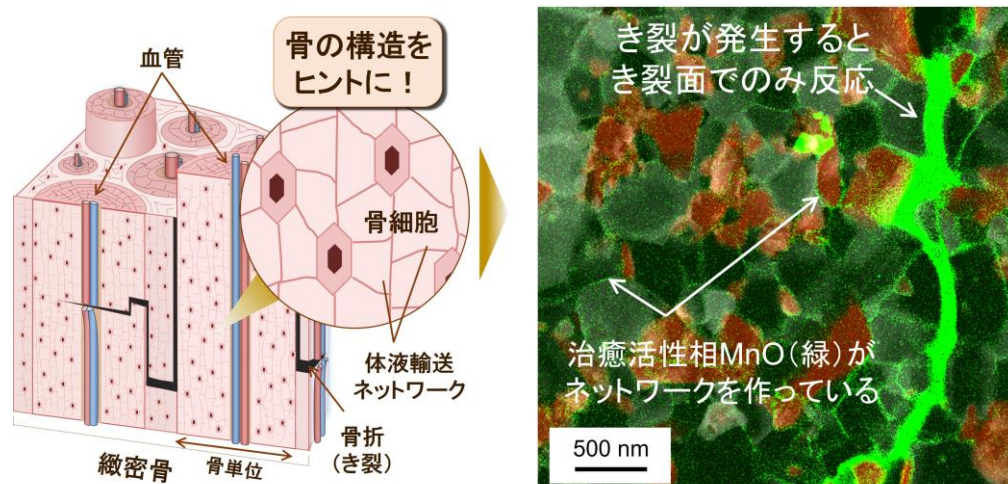


図4 (左) 自己治癒を可能とする骨の重要構造、(右) 治癒活性相の三次元ネットワークと治癒したき裂

### 今後の展開

本研究成果は、航空機や自動車等の輸送機のエンジン運転環境下で、材料・部材に優れた自己治癒機能を付与するための新たな設計手法を提案するものです。今後は、骨の治癒だけでなく強靱化構造からも学ぶことで、「割れが入っても壊れない」、究極的には、使用環境下で「損傷と共に生きる」ことのできる人工材料の開発に挑戦します。また、産業界での実用化を加速化するために、必要なデータベースの整備を推進するとともに、組成・組織・使用条件から治癒速度を予測可能な計算プラットフォームの開発を進めていく予定です。

### 掲載論文

題目： A Novel design approach for self-crack-healing structural ceramics with 3D networks of healing activator

著者： Toshio Osada, Kiich Kamoda, Masanori Mitome, Toru Hara, Taich Abe, Yuki Tamagawa, Wataru Nakao, Takahito Ohmura

雑誌： Scientific Reports

掲載日時： 英国時間 2017 年 12 月 19 日 10 時（日本時間 19 日 19 時）

### 用語解説

#### (1) クリストバライト

ケイ素 (Si) の酸化物である二酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ ) の結晶構造の一つ。

#### (2) ムライト

アルミニウムの酸化物であるアルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) と  $\text{SiO}_2$  がおよそ 3 : 2 の割合で化合した中間化合物。化学式は  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  と示される。アルミナに匹敵する耐熱性を有するため、工業用の耐熱材料としても多く使用されている。

#### (3) 熱力学平衡計算

多成分系（多元系）の酸化物や合金が、平衡時においてどのような状態をとるか推定する手法で、ここでは、酸化物系のデータベースを備えたソフトウェア (FactSage) を用いた。それにより多元系酸化物の組成、温度、圧力から平衡状態図や過冷却融体の粘度等の予測が可能となる。

## 本件に関するお問い合わせ先

(研究内容に関すること)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 構造材料研究拠点 高強度材料グループ  
主任研究員 長田 俊郎 (おさだ としお)

E-mail: OSADA.Toshio@nims.go.jp

URL: [https://samurai.nims.go.jp/profiles/OSADA\\_Toshio?locale=ja](https://samurai.nims.go.jp/profiles/OSADA_Toshio?locale=ja)

※長田が海外滞在中のため電話でのお問い合わせは以下にお願いいたします。

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 構造材料研究拠点  
副拠点長 大村 孝仁 (おおむら たかひと)

TEL: 029-859-2164

横浜国立大学 大学院工学研究院

教授 中尾 航 (なかお わたる)

E-mail: nakao-wataru-hy@ynu.ac.jp

TEL: 045-339-4016

(JST事業に関すること)

国立研究開発法人 科学技術振興機構 環境エネルギー研究開発推進部 ALCA グループ  
江森 正憲 (えもり まさのり) 〒102-0076 東京都千代田区五番町7 K's 五番町

TEL : 03-3512-3543 FAX : 03-3512-3533

E-mail : alca@jst.go.jp

(報道・広報に関すること)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 経営企画部門 広報室  
〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

TEL: 029-859-2026, FAX: 029-859-2017

E-mail: pressrelease@ml.nims.go.jp

横浜国立大学 総務部広報・渉外課 渉外係

〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-1

TEL: 045-339-3027, FAX: 045-339-3179

E-mail: koho@ynu.ac.jp

国立研究開発法人 科学技術振興機構 広報課

〒102-8666 東京都千代田区四番町 5 番地 3

TEL : 03-5214-8404 FAX : 03-5214-8432

E-mail : jstkoho@jst.go.jp