

自己治癒材料の開発と展望

中尾 航*

1. はじめに

昨年3月に発生した東日本大震災では、マグニチュード9.0という我が国の観測史上最大の地震とそれに伴う大津波により、多大なる被害を被った。今回の震災を受けて、耐震設計の基準が保守側へ移行されることは必然である。しかしながら、保守側への修正とは設計応力の低下であり、使用部材の高強度化や部材の厚肉化と同じ意味である。このため、過度な安全性の追求は、部材の高コスト化だけでなく回転機器などでは、機能の低効率化を招くことになる。これは、資源の有効活用による持続的発展型社会の構築という技術課題と相反することになる。このような状況を踏まえ、著者は自己治癒材料の活用および各種構造・機能材料への自己治癒機能の付与を提言したい。

自己治癒材料の最大の特徴は、想定以上の過負荷を受け、損傷が発生したとしても、材料自身がその損傷を自発的に治癒し無害化することである。このため、今回のような強い地震により設計応力を超えるような過負荷を受けたとしても、自己治癒材料であれば自発的に損傷を修復するため、部材の強度劣化を防ぐことが可能となる。これにより、過度に高い安全率を見込むことなく、大震災のような不慮の事象による最終的な安全性の確保およびメンテナンス費用の削減を達成することが可能となる。

本稿では、自己治癒材料の現状と最新の研究動向について紹介し、その後、著者が開発研究を行っている自己治癒セラミックスについて述べる。

2. 自己治癒材料の現状と研究動向

自己治癒材料に関する大規模な研究拠点は、デルフト工大(オランダ)とイリノイ大学(米国)に存在し、この2拠点を中核にして欧米では活発な研究活動がなされている。また、それ以外の国、地域でも研究者人口は増加している。プラスチックからコンクリートまで様々な材料系に広がって

る自己治癒材料研究を包括する国際会議が2年に1度開かれており、昨年6月には、第三回目となる“International Conference on Self-healing Materials, ICSHM”が、パース(英国)にて開催された。会議への参加者の内訳を俯瞰しても、欧米だけでなく日本およびオセアニア、さらには東南アジア各国からの参加者もあり、本分野に携わる研究者の分布が世界的に拡大傾向であることが理解できる。

著者も、これまでに開催されてきた3回の国際会議の全てに参加したが、第2回目以降は当該分野の研究のトレンドが感じられた。2009年に開催された第2回大会では、「Autonomic(自発的)」が一つのキーワードに感じられる大会であった。これは、損傷の発生をトリガーとして人為的な操作を必要とせずに自己治癒機構が発動するということが、多くの講演で強調されていた。著者の個人的な見解では、この第2回大会を通じて、自己治癒材料の定義が確立されたと考えている。第3回目の今回は、「Healing agent(自己治癒エージェント；自己治癒機能を発現する化学反応の反応物)の改良」に関する講演が多く見られた。以下でも説明するが、自己治癒機能は特定の化学反応を利用したものが大多数である。このため、損傷が治癒されていく速度は、その化学反応の速度と同義となる。この反応速度が遅ければ自己治癒は発現していないのと同じであるため、自己治癒機能を誘起する化学反応の速度を制御することは、自己治癒材料にとって極めて重要である。このため、多くの研究者が自身の開発した自己治癒材料の自己治癒エージェントを改良し、より高性能な自己治癒材料の開発を行っている。

改めてここで、「自己治癒材料」の定義および概略をまとめる。自己治癒材料とは、損傷が導入されるとそれをトリガーとして、損傷を治癒する機構が発現し、その結果、損傷の発生により減じた機能を自発的に回復することができる材料である。特に、構造・機械部材となる自己治癒材料では、治癒すべき損傷はき裂であり、自己治癒エージェントは発生したき裂を接合する接着剤の役割を担う。したがって、き裂の発生により、自己治癒エージェントがき裂内に流出し、き裂表面で化学反応を生じることで、き裂を接合し強度を回復す

* 横浜国立大学准教授；大学院工学研究院(〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台79-5)

Development & Perspective of Self-healing Materials; Wataru Nakao(Faculty of Engineering, Yokohama National University, Yokohama)

Keyword: *intelligent materials, structural materials, fracture mechanics, strength*

2011年11月28日受理

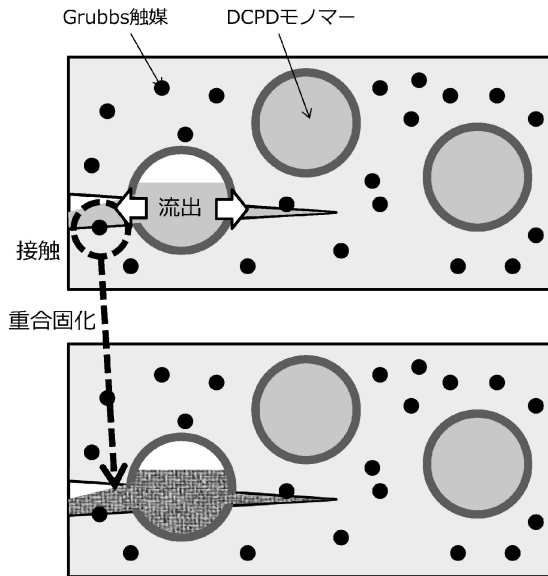


図1 自己治癒ポリマーの自己治癒機構.

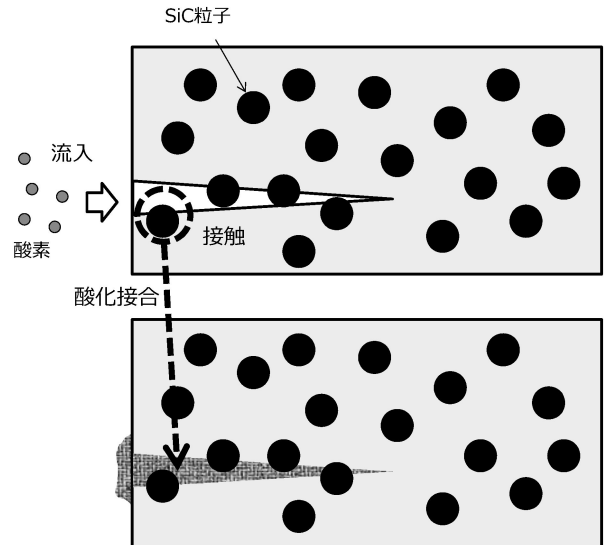


図2 自己治癒セラミックスの自己治癒機構.

る.

現在までに提案されている自己治癒材料の多くは、2種の自己治癒エージェントを内包した構造を有している。その1例が White ら⁽¹⁾によって開発された自己治癒ポリマーである。これは、urea-formaldehyde 製のマイクロカプセルに封入された DCPD (dicyclopentadiene) モノマーと Grubbs 触媒の2つの自己治癒エージェントを分散・複合している熱硬化性樹脂である。図1に示すように、き裂が発生後、マイクロカプセルまで進展すると、マイクロカプセルを破壊してき裂は進展する。これにより、カプセル内の DCPD モノマーがき裂内に流出する。流出した DCPD モノマーは Grubbs 触媒と接触することで、重合固化し、き裂を接合する。これによりき裂発生により減じた強度の約80%を回復することができる。

また、著者らが開発している自己治癒セラミックス⁽²⁾のように、自己治癒エージェントを1つだけ内包し、周辺成分との反応により自己治癒機構を発現する自己治癒材料も存在する。図2に自己治癒セラミックスの自己治癒発現機構を示す。表面き裂の発生に伴い外気が流入し、き裂面上に存在する自己治癒エージェントと接触、反応する。この反応が十分に早く進行する高温酸化雰囲気であれば、反応熱により生成酸化物とき裂近傍の母材が一度融解し、凝固することでき裂面間を接合する。

以上のように、現在までに開発されている自己治癒材料は、材料に内包されている自己治癒エージェントにより損傷を治癒するため、対象となる損傷の大きさ(き裂である場合は、開口幅になる。)は極めて小さい。例えば、著者らの開発した炭化ケイ素粒子(粒径約 300 nm)を自己治癒エージェントとして内包した自己治癒セラミックスでは、開口幅が 300 nm 以下のき裂のみ治癒可能である。このため、治癒可能な損傷の大きさを少しでも大きくするために、外部から自己治癒エージェントを補給するホローチューブを内包した材

料⁽³⁾⁽⁴⁾や、形状記憶合金⁽⁵⁾や形状記憶ポリマー⁽⁶⁾を自己治癒エージェントと同時に内包することで、損傷を小さくしてから損傷を治癒する材料などが開発されている。しかしながら、これらの試みであっても、治癒可能な損傷の大きさを飛躍的に改善するには至っていない。このため、熱硬化性樹脂やセラミックスのような欠陥感受性の高い脆性材料でのみ有効な自己治癒機能が得られているのが現状である。

3. 自己治癒セラミックスの現状

本節では、著者が開発に関わっている自己治癒セラミックスについて述べる。

前節で述べたように、典型的な脆性材料であるセラミックスでは、自己治癒の有用性は極めて大きい。このため、一般的な構造用セラミックスだけでなく、超高温用部材として期待されている MAX 相炭化物⁽⁷⁾や熱遮蔽セラミックスコーティング⁽⁸⁾においても自己治癒機能の発現およびその特性評価が行われている。

著者らが研究対象としている自己治癒セラミックスの最大の特徴は、表面き裂の発生により減じた強度を完全に回復できることにある。これを達成するために、15 vol%以上の炭化ケイ素粒子を分散、複合している。図3にき裂が治癒されていく様子を写した連続写真を示す。前節でも述べたとおり、表面もしくはき裂面上の炭化ケイ素のみが高温酸化し、き裂を接合していく。治癒が完了した試験片の3点曲げを行うと、治癒前に予め導入した表面き裂ではなく、別の欠陥(多くは内部に存在する気孔)から破壊する。これは、治癒されたき裂が十分な強度を有し、最大欠陥部では無くなっていることを示す結果である。本治癒機構は、炭化ケイ素の高温酸化により発現しているため、その速度は自己治癒の有効性を評価する上で重要である。長田ら⁽⁹⁾は、所定の大きさの表面き裂(表面長さ 100 μm, 深さ 50 μm)を対象に自己治癒により強度が完全に回復する時間 t_H を各温度 (T_H), 酸素分圧

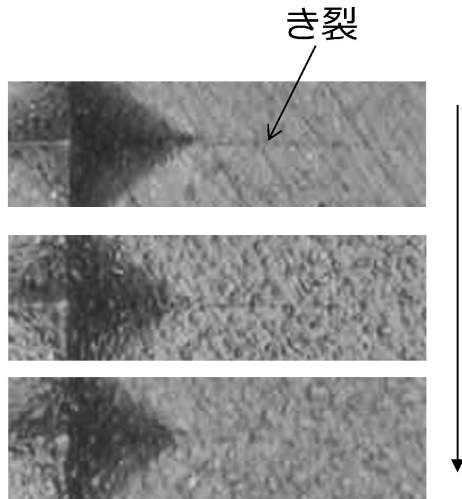


図3 治癒されていくき裂の様子。

(P_{O_2})下で実測し、以下のようにまとめている。

$$1/t_H = 6.95 \times 10^5 \cdot \exp(-4.65 \times 10^4 / T_H) \cdot P_{O_2}^{0.835}$$

この速度式を用いて、所定の時間内に表面き裂を完全に治癒することが可能な温度および酸素分圧の関係を図示すると図4となる。母材のアルミナの耐熱限界が1400°Cであることを考慮すると、自己治癒が有効である温度域が限定的であることが分かる。

自己治癒の有効温度域を拡大する試みが検討されており、その2例を以下に示す。一つは、Ni超微粒子を自己治癒エージェントとして用いる手法である。村岡ら⁽¹⁰⁾は、5 vol%のNi超微粒子を複合したアルミナが、1200°C、6 hで表面き裂を治癒することが可能であることを報告している。本手法はNiの外方拡散も利用しているため、自己治癒エージェントの複合率を大幅に低下させることにも成功している。しかしながら、Niの外方拡散を利用しているため、自己治癒の有効温度を大幅に低下するには至っておらず、さらに、損傷発生前にも自己治癒エージェントが劣化を始めるという問題点を有している。もう一方は、既存の自己治癒エージェントである炭化ケイ素のナノ粒子化である。著者ら⁽¹¹⁾は、Zhangら⁽¹²⁾により報告されている反応焼結法を基に、直径30 nm(従来、自己治癒エージェントとして用いていた炭化ケイ素粒子の粒径は300 nm)の炭化ケイ素ナノ粒子を複合したアルミナを開発し、優れた自己治癒能力を有していることを報告している。図5に示すように、この炭化ケイ素ナノ粒子を複合したアルミナは、950°C、10 hで表面き裂(深さ50 μm)を完全に治癒可能である。これは既存の自己治癒アルミナに比べ、大幅な自己治癒の有効温度の低下を達成している。しかしながら、炭化ケイ素のナノ粒子化は、同時に治癒可能な欠陥寸法の低下を招くことが分かっている⁽¹³⁾。このため、過度なナノ粒子化は自己治癒能力の発現において不利益に働くことも分かっている。

ここまで、説明してきた“粒子分散型”自己治癒セラミックスは、完全な強度回復は可能であるが、その有効温度範囲

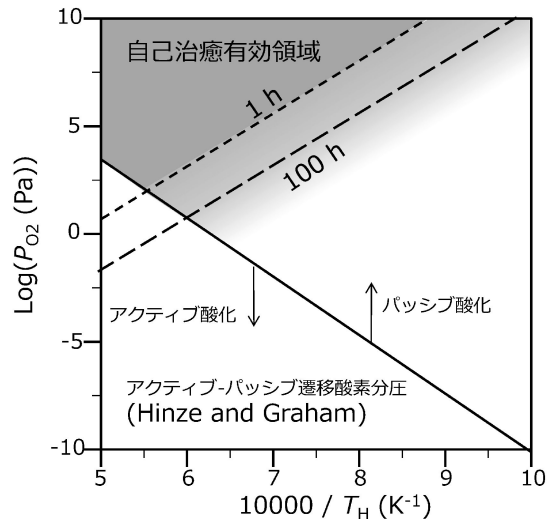


図4 自己治癒が有効な温度と酸素分圧の関係(アルミナ-15 vol%SiC 複合材)。

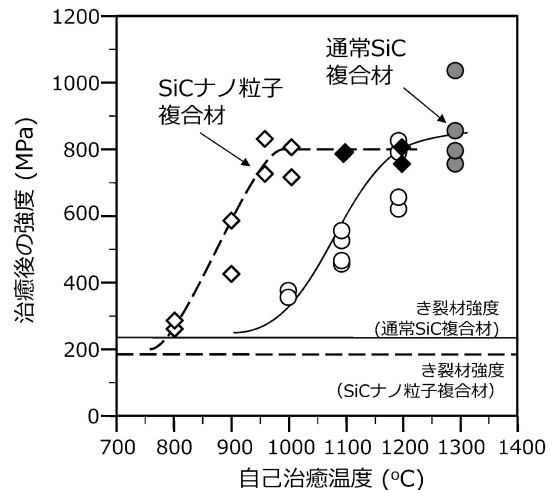


図5 SiC ナノ粒子複合材の自己治癒挙動。

や治癒可能な欠陥寸法に不十分な点を持っている。さらに、以下に示す致命的な欠陥も有している。自己治癒が対象としている損傷(主に表面き裂)は、停止しているもしくは安定的な成長過程にあることを前提としている。しかしながら、今回の大地震を含め過大負荷を部材が受けることにより、発生するき裂は不安定な成長過程にある。特に、破壊靱性の低いセラミックスでは、不安定なき裂進展過程を抑制する手段を持たない。このため、“粒子分散型”自己治癒セラミックスは、自己治癒が発現する前に最終破壊に至ってしまう。

“粒子分散型”自己治癒セラミックスの致命的な欠点を改善するため、著者ら⁽¹⁴⁾は、自己治癒エージェントを繊維-母材界面に配置した長繊維強化自己治癒セラミックスの開発に着手している。図6に示すように、提案する長繊維強化自己治癒セラミックスでは、き裂進展時に主き裂が母材/繊維界面に分岐し、分岐き裂面間が摩擦することで大きなき裂進展抵抗を生み出す。さらに、分岐き裂面の少なくとも一方は、自己治癒エージェントからなる界面層であるため、主き裂の

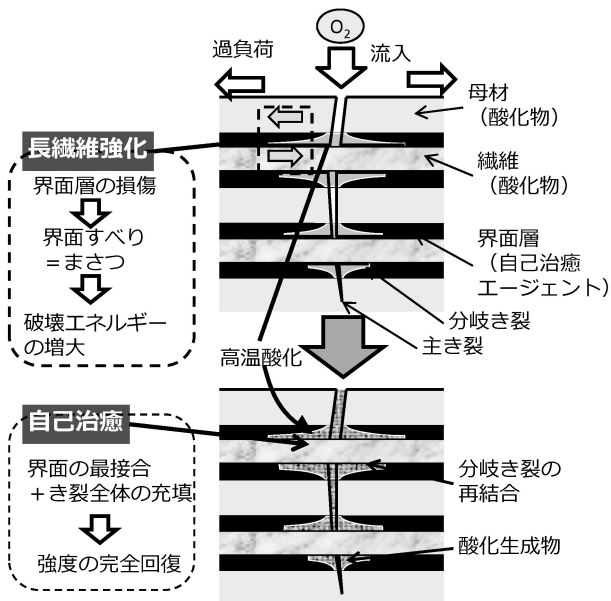


図6 長繊維強化自己治癒セラミックスの機能発現機構.

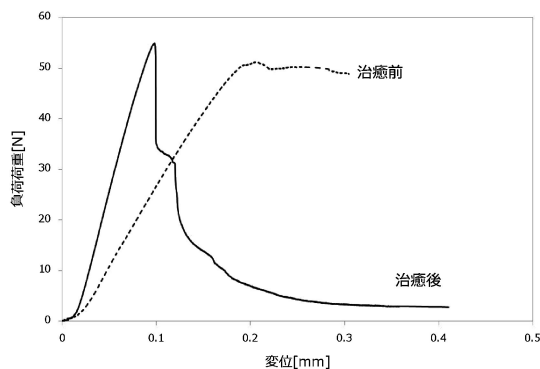


図7 長繊維強化自己治癒セラミックスの変形挙動.

分岐とともに自己治癒が発現し、き裂を接合する。上述のように、過大負荷によりき裂が発生、進展した場合、長繊維強化の効果によりき裂成長を抑制し、停止もしくは安定的な成長段階となったき裂を自己治癒により接合する。現在までに、自己治癒エージェンツである炭化ケイ素界面層を有したアルミナ長繊維強化アルミナ複合材の作製に成功している。

図7に示すように、開発材を3点曲げすると、最大強度を示した後も応力を保持しながら変形可能なことが分かる。これは、繊維-母材界面にき裂が分岐し、その摩擦がき裂進展抵抗となることにより、最終破壊を抑制した結果である。さらに、3点曲げを途中で止め、き裂が導入されている試験片を1300℃、1h大気中で熱処理を施すことで、最大強度が損傷導入前と同等の値まで回復する。これは、炭化ケイ素の高温酸化により分岐き裂を再結合した結果である。このように、本開発材料は長繊維強化と自己治癒が高次元で融合することで、既存のセラミックスとは一線を画した高い信頼性を有する構造材料といえる。

4. おわりに

本稿で記したように、現状の自己治癒材料は未だに検討項目も多く、その用途および使用条件などは極めて限定的である。特に、最も一般的な構造・機械材料である金属材料においては、金属材料の優れた欠陥許容性もあり、自己治癒の有用性は甚だ低いのが現状である。しかしながら、金属材料においても突発的に生じる破損から逃れられるものではなく、これに対応する自己治癒機能を検討することは、十分に価値があると著者は考えている。

今回の震災を受け、構造・機械材料への考え方を大きく変える変換期に達していると考えられる。今回の変更を単なる耐震設計の見直しに留まらず、自己治癒を活用したものとなることを著者は強く望んでいる。そのためにも、様々な材料研究者が集まり、自己治癒材料について議論できる場を構築することが急務である。著者もこの動きに微力ながら参画している。ご興味をお持ち頂けた読者の方にも、是非、参加をお願いしたい。

文 献

- (1) S. R. White, N. R. Sottos, J. Moore, P. Geubelle, M. Kessler, E. Brown, S. Suresh and S. Viswanathan: *Nature*, **409**(2001), 794-797.
- (2) W. Nakao, K. Takahashi and K. Ando: Chapter 6, *Self-Healing of Surface Cracks in Structural Ceramics, Self-healing Materials* ed. By S. K. Ghosh, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, (2009), 183-217.
- (3) C. Dry: *Composite Structure*, **35**(1996), 263-269.
- (4) J. W. C. Pang and I. P. Bond: *Composites*, **36A**(2005), 183-188.
- (5) G. Li and N. Uppu: *Composites Sci. Tech.*, **70**(2010), 1419-1427.
- (6) E. L. Kirkby, V. J. Michaud, J. AE Mason, N. R. Sottos and S. R. White: *Polymer*, **50**(2009), 5533-5538.
- (7) G. Song, Y. T. Pei, W. G. Sloof, S. B. Li, Th. M. Hosson and S. van der Zwaag: *Scripta Materialia*, **58**(2007), 13-16.
- (8) W. G. Sloof: *Self healing in Coatings at High Temperatures, Self Healing Materials. An Alternative Approach to 20 Centuries of Materials Science*, ed. by S. van der Zwaag, Springer, Dordrecht, The Netherlands, (2007), 309-321.
- (9) T. Osada, W. Nakao, K. Takahashi and K. Ando: *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**(2009), 864-869.
- (10) D. Muraoka and M. Nanko: *Adv. Mater. Res.*, **89-91**(2010), 365-370.
- (11) W. Nakao, Y. Tsutagawa and K. Ando: *J. Intelligent Mater. Sys. Struct.*, **16**(2008), 407-410.
- (12) G. J. Zhang, J. F. Yang, M. Ando and T. Ohji: *J. Am. Ceram. Soc.*, **87**(2004), 299-301.
- (13) W. Nakao and S. Abe: *Smart Mater. Struct.*, **21**(2012), 025002.
- (14) 中尾 航, 羽賀雄一: 自己治癒能力を有する長繊維強化セラミックス複合材料, 特願2010-290947, (2010).



中尾 航

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 2003年 東京工業大学大学院理工学研究科博士課程修了
 同年4月-横浜国立大学大学院工学研究院助手
 2007年12月-横浜国立大学学際プロジェクト研究センター 特任教員(助教)
 2011年4月-現職
 専門分野: 材料工学, 材料強度学
 ◎セラミックスを中心に自己治癒材料に従事。
 国内での自己治癒材料研究会の設立に向けて活動中。
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★