

## Vật liệu ceramic tân tiến và động cơ tua bin khí cho máy bay thế hệ mới

Nguyễn Thanh Sơn

Phó giáo sư cơ sở Học viện Công nghệ Quốc gia - Cao đẳng Kushiro, Nhật Bản



Tác giả: PGS.TS. Nguyễn Thanh Sơn

Đơn vị công tác: Học viện Công nghệ Quốc gia - Cao đẳng Kushiro, Nhật Bản

Email: [son@kushiro-ct.ac.jp](mailto:son@kushiro-ct.ac.jp)

TS. Nguyễn Thanh Sơn tốt nghiệp Kỹ sư tại Đại học Bách Khoa Đà Nẵng, Thạc sỹ và Tiến sỹ tại Đại học Công nghệ Nagaoka. Hiện nay, TS. Nguyễn Thanh Sơn là Phó giáo sư cơ sở (Junior Associate Professor) tại Học viện Công nghệ Quốc gia - Cao đẳng Kushiro, Nhật Bản. Nhóm nghiên cứu của TS. Sơn tập trung vào: 1) vật liệu tân tiến với khả năng chống ăn mòn và khả năng tự lành cho các ứng dụng nhiệt độ cao; 2) điều khiển chuyển động của các cấu trúc nano bằng điện trường; 3) hàn ma sát kết nối kim loại và ceramic; 4) sử dụng laser để gia công/chữa lành vật liệu ceramic; 5) in 3D các cấu trúc ceramic ở cấp độ nano.

<https://doi.org/10.15625/vap.2021.0003>

### TÓM TẮT:

Ceramic là vật liệu vô cơ (thường ở thể rắn) của các nguyên tử kim loại hoặc phi kim có liên kết ion hoặc liên kết hóa trị. Có lịch sử phát triển lâu đời hàng ngàn năm, dưới dạng các sản phẩm gốm sứ thủ công, đến nay vật liệu ceramic đã được phát triển thêm nhiều tính năng đặc biệt như: nhiệt độ nóng chảy cực cao (trên 2000 độ C), khả năng chống ăn mòn cực tốt, siêu cứng và chống mài mòn. Nhiều loại ceramic còn có khả năng dẫn nhiệt tốt và có bandgap rộng nên thích hợp làm các linh kiện điện tử, bán dẫn. Với sự phát triển của công nghệ nano, vật liệu composite của ceramic với các hạt nano có thể đạt được những tính chất ưu việt của plastic hoặc kim loại, nhờ thế mà ceramic ngày càng được sử dụng để thay thế các vật liệu này trong các ứng dụng công nghệ cao như cấy ghép xương, động cơ ô tô-máy bay, kỹ thuật siêu dẫn... Nhật Bản là một trong những nước đi đầu trên thế giới về phát triển các vật liệu ceramic tân tiến như zirconia ( $ZrO_2$ ), silic nitrua ( $Si_3N_4$ ), silic cacbua ( $SiC$ )... Bài viết này giới thiệu tình hình phát triển của vật liệu ceramic tân tiến ở Nhật Bản, có đối chiếu so sánh với các nước và khu vực phát triển khác như Mỹ, châu Âu, Trung Quốc. Những hướng phát triển đang được thế giới quan tâm của vật liệu ceramic như vật liệu ceramic dùng trong lĩnh vực y sinh, vật liệu ceramic có tính áp điện (piezoelectric) dùng chế tạo cảm biến... sẽ được đề cập.

Nhằm giúp độc giả có cái nhìn đầy đủ hơn, tác giả chọn một hướng phát triển tiêu biểu để giới thiệu cụ thể: vật liệu ceramic tự lành dùng cho lưỡi tuốc bin của động cơ máy bay thế hệ kế tiếp. Trong đó, vật liệu composite của gốm silicat và hạt nano SiC được tổng hợp từ phản ứng ở thể rắn (solid state reaction) bằng phương pháp ép nóng (hot-pressing). Bề mặt của vật liệu đã tổng hợp sẽ được tạo vết nứt một cách hệ thống bằng máy đo độ cứng Vickers, sau đó đem đi xử lý trong môi trường hoạt động của động cơ máy bay (hơi nước ở nhiệt độ cao). Quá trình này oxy hóa của các hạt nano SiC, tạo ra các pha mới, và hàn kín vết nứt. Sau khi xử lý, vật liệu được phân tích bằng kỹ thuật nhiễu xạ tia X (X-ray diffraction) và kính hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscope) để kiểm tra sự tự lành của vết nứt. Cơ tính của vật liệu như độ cứng, độ bền uốn cũng sẽ được đo đạc và so sánh với vật liệu nguyên mẫu (trước khi có vết nứt) để kiểm chứng tính ưu việt của đặc tính tự lành.

**Từ khóa:** vật liệu tự lành, ceramic, nano composite, SiC, ytterbi silicat

### 1. Giới thiệu

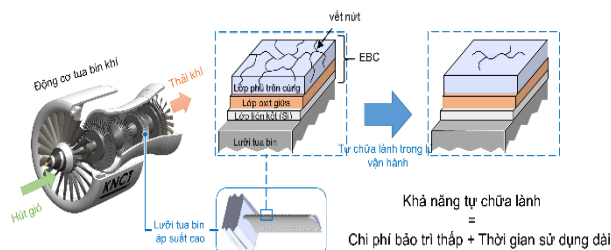
#### 1.1. Vai trò, tầm quan trọng và triển vọng của vật liệu ceramic tự lành

Những năm gần đây, ngành hàng không phát triển với tốc độ khá nhanh, đòi hỏi phải cải thiện hiệu suất nhiên liệu (fuel efficiency) của động cơ tuốc bin khí (gas turbine engine) [1]. Trong thập niên tới, nhiệt độ hoạt động của động cơ tua bin thế hệ kế tiếp dự kiến

đạt khoảng 1500 °C, và hỗn hợp sợi gia cường/ma trận của silic cacbua (SiC) đã và đang được xem xét làm vật liệu chính cho lưỡi tua bin của động cơ này [2]. Tuy nhiên, vì SiC rất dễ bị bay hơi trong môi trường hơi nước (có trong nhiên liệu), nên cần phải phủ lên bề mặt các lưỡi tuốc bin một lớp phủ bảo vệ môi trường (Environmental barrier coating: EBC) để ngăn chúng khỏi tiếp xúc với hơi nước nóng [3].

Các silicat của đất hiếm như  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ..., và nhất là  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  được xem như những vật liệu tiềm năng nhất cho EBC vì các đặc tính ưu việt của chúng: khả năng chống ăn mòn cao, hệ số truyền nhiệt thấp, và hệ số giãn nở nhiệt rất gần với SiC ( $4-6 \times 10^{-6}$ )... Tuy nhiên, các vật liệu này thường có độ dai đứt gãy (fracture toughness,  $K_{IC}$ ) kém vì bản chất là ceramic, do đó dễ tránh hỏng hóc xảy ra trong quá trình vận hành, do các lưỡi tuốc bin va chạm với vật thể lạ (như bụi núi lửa) hoặc do ứng suất nhiệt bên trong lớp phủ, tính chất này cần được cải thiện.

Vật liệu ceramic có khả năng tự lành là một giải pháp cho vấn đề này (xem Hình 1). *Vật liệu tự lành (self-healing material)* là khái niệm chỉ nhóm các vật liệu có khả năng tự chữa lành các vết nứt xuất hiện ở bề mặt hoặc bên trong vật liệu trong quá trình sử dụng của chúng. Tùy theo loại vật liệu chủ yếu cấu thành nên chúng mà ta phân loại ra vật liệu tự lành polymer, vật liệu tự lành composite, vật liệu tự lành ceramic... Bình thường các vết nứt nhỏ rất khó phát hiện và nếu không được xử lý kịp thời thì chúng có thể phát triển với tốc độ rất nhanh dẫn đến đứt gãy, hư hỏng vật liệu/thiết bị. Vì vậy, nghiên cứu vật liệu tự lành là một giải pháp được quan tâm để có thể giải quyết triệt để vấn đề này. Số lượng các nghiên cứu về vật liệu tự lành được công bố ngày càng tăng trong những năm gần đây (năm 2020 là hơn 2200 bài báo tiếng Anh, theo dữ liệu từ JDream III). Rõ ràng rằng, cùng với các hướng nghiên cứu phổ biến khác của vật liệu ceramic như ceramic dùng trong lĩnh vực y sinh [4], ceramic có tính áp điện (piezoelectric) [5] dùng chế tạo cảm biến... ceramic có khả năng tự lành là một hướng nghiên cứu đang ngày càng được quan tâm vì những lợi ích thiết thực do chúng mang lại. Thông thường, ceramic tự lành (tự hàn vết nứt) sẽ được gia cố bằng các chất giúp hàn gắn (healing agent) như các hạt nano SiC, Ni... Các chất



Hình 1. Sơ đồ minh họa cho EBC tự chữa lành vết nứt

này ngoài nhiệm vụ ban đầu là giúp tăng  $K_c$  cho ceramic, chúng có thể chuyển hóa thành oxit (ví dụ:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ) khi phản ứng với oxy ở nhiệt độ cao, các oxit này sẽ chảy vào các vết nứt và bịt kín chúng lại [6-8].

Tuy nhiên, một khi tất cả các hạt nano phân tán trong vật liệu ceramic đã chuyển hết sang dạng oxit, khả năng tự chữa vết nứt sẽ không còn nữa. Để có thể bảo vệ lưỡi tua bin lâu dài, điều cần thiết là phải tái sử dụng được khả năng tự lành này. Cho đến nay, vẫn chưa có vật liệu cho lớp phủ nào có thể giữ được vĩnh viễn đặc tính tự lành.

**1.2. Vị trí của Nhật Bản trong nghiên cứu về vật liệu ceramic tự lành so với thế giới** Nhật Bản là nước đi tiên phong trong lĩnh vực nghiên cứu về vật liệu ceramic tự lành. Tại phòng thí nghiệm của GS Ando ở Đại học Quốc gia Yokohama, vật liệu ceramic tự lành đã được nghiên cứu trên 20 năm. GS Nakao hiện đã tiếp quản phòng thí nghiệm này (xem thêm mục 3) và đang tiếp tục đẩy mạnh các hướng nghiên cứu cơ bản cũng như ứng dụng của vật liệu này.

Ngoài ra, vật liệu ceramic tự lành cũng là một trong những hướng nghiên cứu chính tại Đại học Công nghệ Nagaoka (PTN GS Nakayama, PTN GS Nanko) cũng như tại một số cơ sở nghiên cứu-giáo dục trên khắp nước Nhật (Vd: Viện công nghệ vật liệu quốc gia NIMS, Viện công nghệ quốc gia NIT, Đại học Osaka...)

Với bề dày kinh nghiệm nghiên cứu trong lĩnh vực vật liệu ceramic tự lành, Nhật Bản hiện là một trong những nước dẫn đầu về công nghệ này. Các trường đại học và viện nghiên cứu của Nhật hoạt động trong lĩnh vực này đã và đang liên kết chặt chẽ với các cơ quan nghiên cứu hàng đầu ở châu Âu trong cùng lĩnh vực (như Đại học TU Delft của Hà Lan hay Đại học Erlangen–Nürnberg của Đức...)

**1.3. Các thế mạnh của Nhật Bản trong công nghệ này**

Nhật Bản luôn tự hào với vai trò là một trong những quốc gia đầu tiên khám phá ra vật liệu ceramic, và không ngừng đầu tư đẩy mạnh nghiên cứu lĩnh vực này. Hiệp hội Ceramic Nhật Bản là một trong những hội khoa học kỹ thuật lâu đời nhất thế giới. Hơn nữa, nhiều thành viên của hội hiện còn đang nắm những vị trí chủ chốt trong các hội ceramic Hoa Kỳ và châu Âu. Cơ quan Khoa học và Công nghệ Nhật Bản (Japan Science and Technology Agency (JST)) và Cơ quan phát triển công nghệ công nghiệp và năng lượng mới (New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO)) đã xác định vật liệu tự lành, là một trong những trọng điểm được ưu tiên đầu tư phát triển trong lĩnh vực khoa học vật liệu.

## 2. Một số nghiên cứu tiêu biểu của Nhật về vật liệu ceramic tự lành

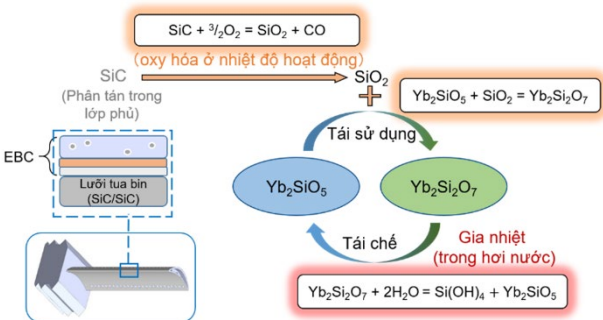
Gần đây, nhóm nghiên cứu của tác giả đã chứng minh thành công khả năng tự chữa lành vết nứt trên bề mặt của  $Yb_2Si_2O_7/SiC$ , một vật liệu composite đầy hứa hẹn cho lớp phủ EBC [9-11]. Trong composite này, monosilicat  $Yb_2SiO_5$  được sử dụng như một healing agent thứ cấp, sẽ phản ứng với  $SiO_2$  (được oxy hóa từ SiC) để tạo thành di-silicat  $Yb_2Si_2O_7$ , kèm theo việc giãn nở thể tích sẽ giúp bịt kín vết nứt. Điều thú vị là cường độ của vật liệu composite không chỉ phục hồi về giá trị ban đầu (trước khi có vết nứt) mà còn tăng khoảng 20% nhờ ứng suất dư (ứng suất nén) tồn tại xung quanh vị trí vết nứt đã chữa lành.

Mặt khác, đã có một số báo cáo chỉ ra rằng  $Yb_2Si_2O_7$  có thể bị phân giải thành  $Yb_2SiO_5$  và  $Si(OH)_4$  khi bị nung nóng trong hơi nước trong ở  $1300 \sim 1400^\circ C$  [12]. Do đó, nếu quá trình chuyển hóa - phân giải này được tối ưu hóa, chúng ta hoàn toàn có thể tái sử dụng  $Yb_2SiO_5$  nhiều lần để cung cấp một cách lâu dài tính năng chữa lành vết nứt cho vật liệu composite (xem Hình 2). Nói cách khác, chúng ta có thể phát triển loại vật liệu tự lành vĩnh viễn, điều này sẽ mang lại lợi ích to lớn cho động cơ tua bin khí thế hệ tiếp theo, cũng như cho các ứng dụng ở nhiệt độ cao khác của vật liệu ceramic.

Mục tiêu của dự án nghiên cứu này là tổng hợp nên các vật liệu composite tự lành vĩnh viễn bằng cách sử dụng một quy trình xử lý nhiệt đặc biệt, trong đó các healing agent được tái sinh liên tục. Nhờ đó, chúng ta có thể kỳ vọng vào việc cải thiện đáng kể hiệu suất nhiên liệu của của động cơ tua bin khí thế hệ tiếp theo. Bài viết này giới thiệu  $Yb_2Si_2O_7/SiC$  như một vật liệu composite tự lành dùng cho EBC, cũng như giải thích cơ chế tự chữa lành của nó. Ngoài ra, một số kết quả đầu tiên của dự án nghiên cứu chế tạo vật liệu tự lành vĩnh viễn cũng sẽ được báo cáo.

### 2.1. Phương pháp

Vật liệu composite được tổng hợp bằng phản ứng trạng thái rắn (solid state reaction) sử dụng phương pháp ép-nóng (hot-pressing method). Đầu tiên, bột  $Yb_2O_3$  và  $SiO_2$  được trộn theo tỷ lệ mol 1: 2, sau đó được thêm



Hình 2. Sơ đồ quy trình tái chế - tái sử dụng để vật liệu có khả năng tự chữa lành vết nứt vĩnh viễn

vào một phần thể tích tương ứng của bột nano SiC ( $0 \sim 20 \text{ vol}\%$ ) để tạo ra hỗn hợp bột. Sau đó, hỗn hợp này được trộn đều và tán nhỏ bằng máy nghiền bi (ball-milling) trong etanol có độ tinh khiết cao, rồi được cho bay hơi và làm khô ở  $80^\circ C$  trong tủ sấy 24 giờ. Hỗn hợp sau đó được nghiền bi (khô) và sàng để tách các khối kết tụ. Cuối cùng, hỗn hợp bột mịn đã được chuẩn bị này được ép nóng trong lò thiêu kết ở 30 MPa,  $1550^\circ C$  trong 1 giờ, trong môi trường khí argon (Ar) để tạo ra các đĩa thiêu kết (sintered disk) có đường kính 44 mm.

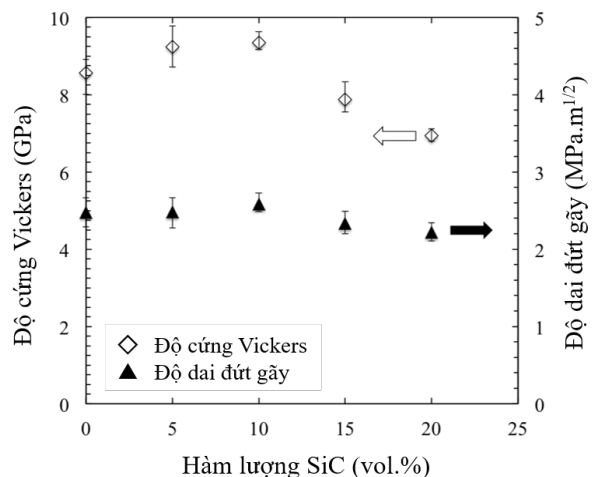
Để đo độ bền uốn, các đĩa thiêu kết được cắt thành các mẫu hình hộp chữ nhật ( $36 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ ), trong đó các cạnh dài của chúng được vát  $45^\circ$ , theo tiêu chuẩn Nhật Bản (Japanese Industrial Standard) JIS R1601. Độ bền uốn của các thanh composite sẽ được đo ở nhiệt độ phòng bằng phương pháp kiểm tra uốn bốn điểm (four-point bending). Nhịp ngoài (outer span)  $L$  và nhịp trong (inner span)  $l$  là 30 và 10 mm, và tốc độ đầu trượt (cross-head) được thiết lập là  $0,5 \text{ mm/phút}$ . Độ bền uốn  $\sigma_B$  của mẫu thử được tính theo công thức sau:

$$\sigma_B = 3P(L - l) / 2wt^2 \quad (1)$$

trong đó  $w$  và  $t$  là chiều rộng và chiều dày của mẫu và  $P$  là tải trọng khi mẫu bị đứt gãy.

Để khảo sát ảnh hưởng của các vết nứt trên bề mặt đến độ bền uốn, trên bề mặt mẫu, các vết nứt được tạo trước bằng cách sử dụng indenter của máy đo độ cứng Vickers với tải trọng 2 kgf (19.6 N). Các mẫu này sẽ được ủ (annealing) ở  $1250^\circ C$  trong 2 giờ để kích hoạt khả năng tự chữa lành vết nứt của chúng.

Mặt cắt của các mẫu vật và các vết nứt do indenter tạo ra sau đó sẽ được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscope: SEM). Độ cứng Vickers  $H_V$  và độ dai đứt gãy  $K_{Ic}$  được tính bằng các công thức sau [13]:



Hình 3. Độ cứng Vickers và độ dai đứt gãy của các composite

$$H_V = 1.854F / d^2 \quad (2)$$

$$K_{Ic} = 0,203H_V a^2 c^{-1.5} \quad (3)$$

trong đó  $F$  là tải trọng gây lõm,  $d$  là độ dài đường chéo vết lõm,  $a$  là độ dài 1/2 đường chéo và  $c$  là độ dài nửa 1/2 vết nứt.

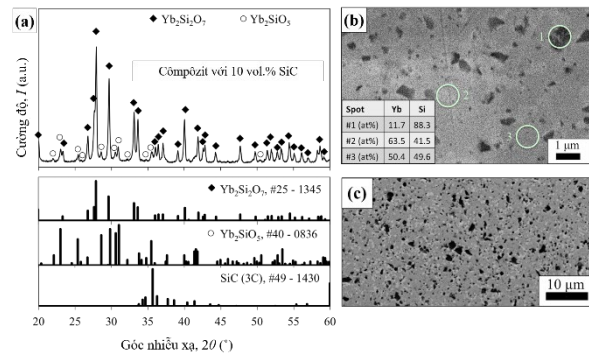
Cấu trúc tinh thể của hỗn hợp bột và composite đã thiêu kết được xác định bằng máy đo nhiễu xạ tia X (X-ray diffraction: XRD) với bức xạ Cu- $K_\alpha$  ( $\lambda = 1,54186 \text{ \AA}$ ). Phạm vi quét là  $20 - 70^\circ$  và bước quét (step angle) là  $0,02^\circ$ . Ảnh hiển vi độ phân giải cao của các vết nứt lõm thu được quan sát bằng máy SEM. Thành phần vật chất của các healing agent sẽ được điều tra bằng cách sử dụng một phép đo phổ tán xạ năng lượng tia X (Energy dispersive X-ray spectrometry: EDS) gắn kèm trên máy. Để tránh hiệu ứng tích điện bề mặt (surface charging-up) trong quá trình quan sát, các mẫu được phủ một lớp vàng (hoặc Pt, Os...) mỏng khoảng 5 nm giúp dẫn điện.

Các composite được ủ sau đó được xử lý nhiệt trong một lò hơi nước đặc biệt (Japan Fine Ceramics Center) ở  $800^\circ\text{C}$  trong 1 giờ. Tốc độ lưu lượng hơi nước là 5 kg/giờ, tốc độ gia nhiệt và làm lạnh là  $10^\circ\text{C}/\text{phút}$ . Sau khi xử lý nhiệt, mẫu được mang đi phân tích thành phần để xác nhận liệu sự phân giải  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  thành  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  và  $\text{Si}(\text{OH})_4$  có xảy ra ở điều kiện này hay không.

## 2.2. Kết quả

Kết quả đo độ cứng Vickers và độ dai đứt gãy được tóm tắt trong Hình 3. Độ cứng Vickers của vật liệu composite không được gia cố SiC (chỉ có ytterbi silicat) là 8,5 GPa trong trường hợp tải trọng gây lõm là 2 kgf. Việc gia cố bằng SiC (có giá trị  $H_V$  lớn) thường sẽ giúp tăng độ cứng. Thật vậy, độ cứng tăng theo hàm lượng SiC và đạt giá trị lớn nhất là 9,3 GPa với 10 vol% SiC. Tuy nhiên, độ cứng của composite lại giảm đáng kể khi hàm lượng SiC tiếp tục tăng. Độ cứng của composite chứa 20% SiC là 6,9 GPa, chỉ bằng 80% giá trị của ytterbi silicat. Độ dai đứt gãy của ytterbi silicat là  $2,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , nằm ở khoảng giữa độ dai của mono-silicat ( $2,3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) và đi-silicat ( $2,7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) [14]. Độ dai đứt gãy  $K_{Ic}$  của composite biến đổi tương tự như độ cứng. Độ dai ban đầu tăng nhẹ nhưng bắt đầu giảm khi hàm lượng SiC cao hơn 10 vol%. Sự tồn tại cùng lúc của ba pha độc lập được coi là nguyên nhân chính dẫn đến mật độ (density) thấp của composite có hàm lượng SiC cao, hệ quả là độ cứng và độ dai của chúng bị suy giảm.

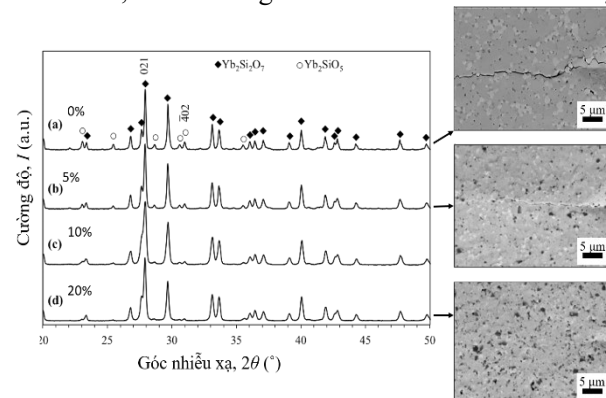
Hình 4(a) thể hiện phổ XRD (XRD pattern) của composite với 10 vol% SiC trước khi ủ và Hình 4(b) là phân tích thành phần bằng SEM-EDS của mẫu đó. Đỉnh nhiễu xạ của cả  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  và  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  đều xuất hiện, chứng tỏ sự tồn tại đồng thời của cả hai silicat trong composite. Rất khó xác định SiC bằng cách sử dụng các phổ XRD vì phần thể tích SiC ở đây rất nhỏ,



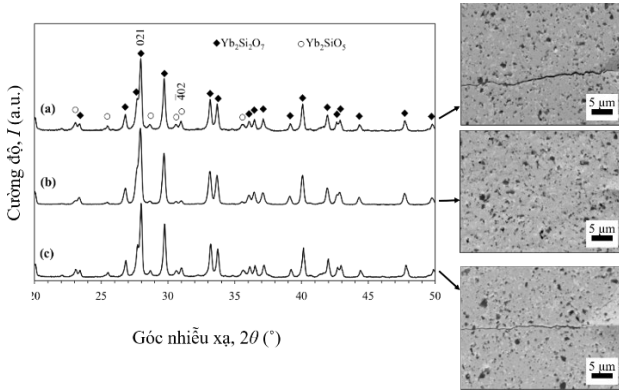
Hình 4. Phổ XRD và phân tích EDS trên bề mặt composite chứa 10 vol% SiC

và hầu hết các đỉnh nhiễu xạ SiC bị che lấp bởi các đỉnh của hai silicat. Hình 4(b) cho thấy có ba miền riêng biệt (đen, xám nhạt và xám đậm) trên bề mặt của composite. Phân tích EDS cho thấy Si chiếm ưu thế trong các miền đen (vị trí số 1) với Yb:Si = 11,7:88,3, cho thấy rằng chúng là các hạt SiC. Tỷ lệ nguyên tử Yb:Si trong miền xám nhạt (vị trí số 2) là 63,5:41,5 = 1,7:1, cho thấy miền xám nhạt là  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$ . Trong các miền màu xám đen (vị trí số 3), tỷ lệ Yb:Si là 50,4:49,6  $\approx 1:1$ , cho thấy các miền này là  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Sau đó, kỹ thuật phân tích ảnh (Hình 4(c)) được sử dụng để tính phần diện tích bề mặt của SiC (miền đen) và kết quả ước tính cho thấy phần thể tích của SiC là 10,7%. Kết quả này phù hợp với phần thể tích của SiC (10% thể tích) trong hỗn hợp bột ban đầu của composite, chứng tỏ rằng SiC không phản ứng với các silicat trong quá trình thiêu kết.

Hình 5 trình bày phổ XRD và kết quả quan sát SEM của các composite sau khi ủ trong không khí ở  $1250^\circ\text{C}$  trong 2 giờ. Hình 6 thể hiện phổ XRD và ảnh SEM của composite chứa 10 vol% SiC, trước và sau khi ủ trong không khí hoặc Ar. Đối với composite chứa 5% SiC (Hình 5(b)), các vết nứt đã được chữa lành một phần sau khi ủ. Sau khi ủ, cường độ đỉnh nhiễu xạ của  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  đã suy giảm, chứng tỏ thành phần  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  trong composite giảm. Đối với composite chứa 10 vol% SiC, các vết nứt gần như biến mất sau khi ủ trong



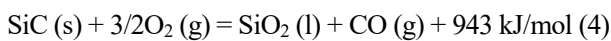
Hình 5. Phổ XRD của các composite chứa (a) 0; (b) 5; (c) 10; (d) 20 vol% SiC sau khi ủ và kết quả chụp SEM tương ứng



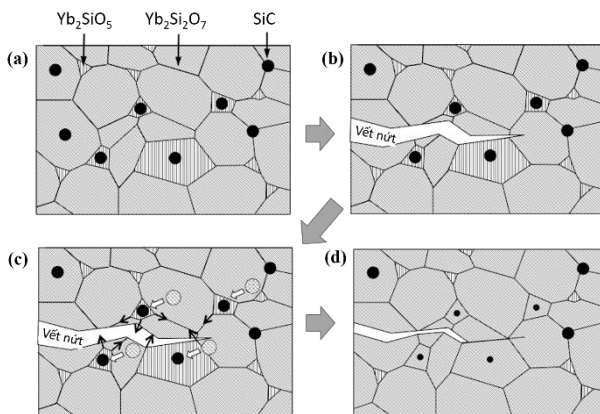
**Hình 6.** Phổ XRD của composite chứa 10 vol% SiC: (a) trước khi ủ; (b) sau khi ủ trong không khí; (c) sau khi ủ trong Ar; và ảnh chụp SEM tương ứng

không khí (Hình 6(b)). Ngoài ra, cường độ đỉnh nhiễu xạ  $Yb_2SiO_5$  trong composite cũng giảm. Tuy nhiên, chiều dài vết nứt và cường độ đỉnh XRD hầu như không thay đổi khi ủ composite trong Ar (Hình 6(c)), cho thấy việc ủ trong khí trơ có tác dụng rất hạn chế đối với việc làm lành vết nứt. Đối với composite chứa 20 vol% SiC, các vết nứt được chữa lành hoàn toàn bằng cách ủ trong không khí, và  $Yb_2SiO_5$  hầu như đã biến mất khỏi bề mặt (Hình 5(d)).

Hình 7 là minh họa sơ đồ của quá trình tự chữa lành vết nứt ở các composite. Các hạt nano SiC được phân tán đồng nhất trong composite, cả bên trong hạt (grain) hoặc trên biên hạt (grain boundary) của  $Yb_2Si_2O_7$  hoặc  $Yb_2SiO_5$ . Khi một tải trọng gây lõm tác động lên bề mặt composite, các vết nứt sẽ phát triển từ các đỉnh của vết lõm và để lại khuyết tật trên bề mặt vật liệu. Khi được ủ trong không khí, các hạt SiC ở bề mặt bị oxy hóa và tạo thành  $SiO_2$  theo phản ứng sau:

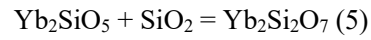


Nhiệt độ ủ ở đây là 1250 °C, thấp hơn nhiệt độ nóng chảy của  $SiO_2$  (1650 °C). Tuy nhiên, nhiệt lượng khá lớn (943 kJ/mol) sinh ra từ phản ứng tỏa nhiệt mạnh này, có thể làm tăng nhiệt độ cục bộ tại các vị trí phản



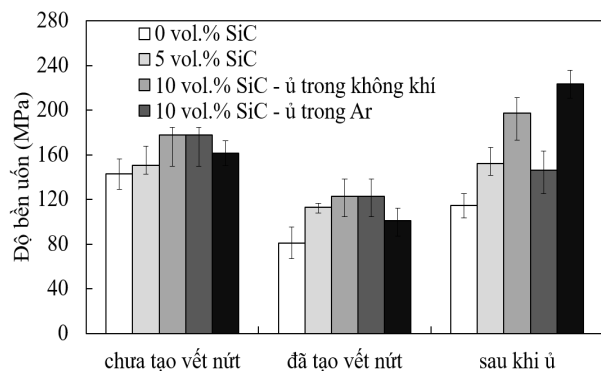
**Hình 7.** Sơ đồ minh họa quá trình tự lành trong vật liệu composite

ứng thêm 400 °C [15], tức là vượt quá nhiệt độ chuyển tiếp thủy tinh (glass transition) 1202 °C của  $SiO_2$  [12]. Điều này có thể giúp đẩy nhanh quá trình nóng chảy của thủy tinh  $SiO_2$ . Thủy tinh  $SiO_2$  nóng chảy đó sẽ lan ra và khi một lượng thích hợp  $SiO_2$  nóng chảy tiếp xúc với  $Yb_2Si_2O_7$ , chúng có thể biến đổi mono-silicat thành đi-silicat như phản ứng sau:



Vì  $Yb_2Si_2O_7$  có mật độ thể tích (volume density) lớn hơn  $Yb_2SiO_5$ , và  $SiO_2$  có mật độ thể tích gấp đôi SiC [16], nên đi-silicat tạo thành có thể tích lớn hơn tổng thể tích mất mát của các chất phản ứng (SiC và mono-silicat). Nói cách khác,  $Yb_2Si_2O_7$  mới được hình thành này có xu hướng mở rộng thể tích. Do cấu trúc composite đặc và rắn, sự mở rộng của  $Yb_2Si_2O_7$  theo hướng rời xa vết nứt là rất hạn chế và do đó nó có xu hướng mở rộng về phía vết nứt. Hướng mở rộng của  $Yb_2Si_2O_7$  mới hình thành này được minh họa bằng các mũi tên màu đen trong Hình 7. Kết quả là, sự giãn nở thể tích này sẽ giúp khép miệng các vết nứt.

Hình 8 cho thấy độ bền uốn được đo từ các thanh composite. Độ bền uốn của ytterbi silicat là 152 MPa. Sự biến đổi của độ bền của composite cũng tương tự như trường hợp độ cứng và độ dai đứt gãy, giá trị tăng dần đến cực đại với 10 vol% SiC thêm vào, sau đó sẽ giảm dần với các mẫu có hàm lượng SiC cao hơn. Trong các mẫu thử được tạo sẵn vết nứt, độ bền giảm 30 ~ 50% so với các mẫu thiêu kết. Tuy nhiên, có thể thấy độ bền của tất cả các composite có SiC được phục hồi sau khi ủ trong không khí. Độ bền uốn của composite chứa 5 vol% SiC được phục hồi về giá trị ban đầu (152 MPa). Ở các composite có hàm lượng SiC từ 10 vol% trở lên, hiệu quả phục hồi thậm chí còn ấn tượng hơn, khi các mẫu sau quá trình tự lành có độ bền còn cao hơn giá trị ban đầu. Mức tăng của độ bền trong các composite chứa 10 vol% và 20 vol% SiC lần lượt là 34 MPa và 62 MPa. Sự cải thiện này có liên quan đến ứng suất nén tồn tại xung quanh vết lõm do quá trình ủ gây ra [17].



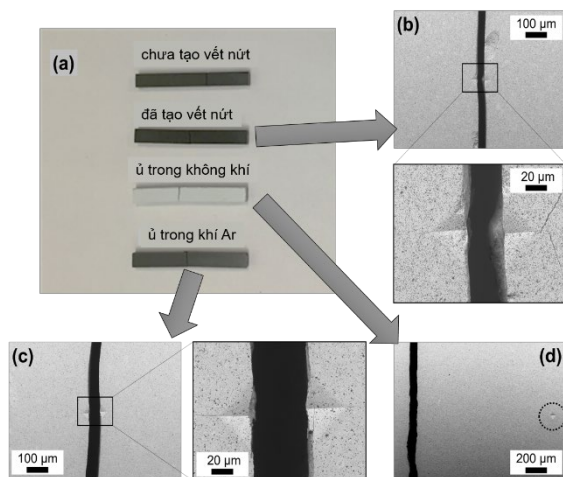
**Hình 8.** Độ bền uốn của các mẫu (0~20 vol% SiC) không có vết nứt, có vết nứt, và sau khi tự lành

Hình 9 là ảnh chụp quang học và ảnh SEM sau thí nghiệm đo độ bền uốn của các mẫu chưa bị nứt, có vết nứt, và sau khi ủ trong không khí (hoặc Ar), với 10% SiC thể tích. Trong phép đo độ bền uốn bốn điểm, vết đứt gãy có thể không chạy qua tâm của mẫu thử mà qua điểm yếu nhất nằm đâu đó giữa hai chốt tải. Đối với mẫu vật được ủ trong Ar, đường đứt gãy xảy ra ở tâm và chạy xuyên qua các vết nứt tạo sẵn (Hình 9(c)). Điều này cho thấy rằng việc chữa lành vết nứt là không hiệu quả trong trường hợp này và vết nứt được tạo sẵn vẫn là khuyết tật nghiêm trọng nhất trên bề mặt mẫu. Đối với mẫu được ủ trong không khí (trong 2 giờ), đường đứt gãy ở vị trí cách xa vết lõm (Hình 9(c)), chứng tỏ rằng các vết nứt xung quanh vết lõm đã được chữa lành.

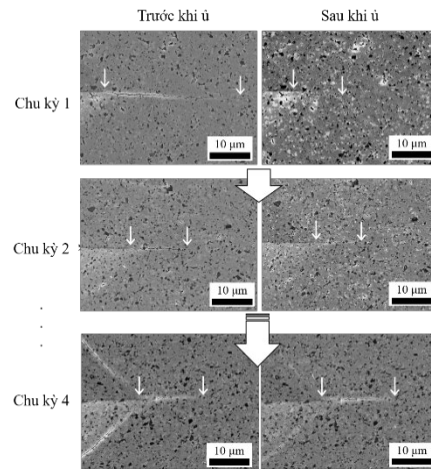
Hình 10 là ảnh SEM của composite chứa 10 vol% SiC, sau khi được ủ trong hơi nước ở 800 °C trong 1 giờ và trải qua nhiều chu kỳ thử nghiệm khả năng tự lành [18]. Chúng ta có thể thấy hiệu quả tự chữa lành có thể kéo dài không chỉ một mà đến bốn chu kỳ. Điều này có nghĩa là một phần  $Yb_2Si_2O_7$  đã phân giải ngược trở lại thành  $Yb_2SiO_5$ , để rồi đến lượt  $Yb_2SiO_5$  lại góp phần vào việc chữa lành vết nứt ở chu kỳ tiếp theo, như chúng ta mong đợi. Cần lưu ý rằng trong thí nghiệm xử lý với hơi nước này, nhiệt độ chỉ ở mức 800 °C. Một mức nhiệt độ cao hơn, chẳng hạn 1300~1400 °C như trong động cơ máy bay, có thể làm tăng hiệu quả của quá trình tái chế-tái sử dụng  $Yb_2SiO_5$  và kéo dài khả năng tự chữa lành thêm nhiều chu kỳ.

#### 2.4. Tóm tắt và triển vọng

Trong nghiên cứu này, vật liệu composite  $Yb_2Si_2O_7/SiC$  được thiêu kết bằng phản ứng trạng thái rắn và phương pháp ép nóng. Khả năng tự chữa lành vết nứt của chúng đã được nghiên cứu trong tương quan với các thông số như môi trường ủ và hàm lượng healing agent. Việc lấp đầy thủy tinh  $SiO_2$  vào vết nứt và sự giãn nở thể tích của  $Yb_2Si_2O_7$  là cơ chế chính



**Hình 9.** (a) Ảnh chụp quang học và (b-d) ảnh SEM thể hiện đường đứt gãy của các mẫu: (b) đi qua vết nứt, (c) vẫn đi qua vết nứt sau khi ủ trong Ar, (d) không đi qua vết nứt sau khi ủ trong không khí.



**Hình 10.** Ảnh SEM (trái: trước khi ủ, phải: sau khi ủ) cho thấy việc gia nhiệt trong hơi nước có thể tăng số chu kỳ tự chữa lành lên nhiều hơn một lần (bốn lần).

của hiện tượng tự chữa lành trong vật liệu này. Nghiên cứu này dự kiến mở đường cho sự phát triển của vật liệu ceramic có khả năng tự chữa lành vĩnh viễn.

### 3. Một số lab nghiên cứu tiêu biểu của Nhật Bản trong lĩnh vực công nghệ cảm biến

#### 3.1. Lab nghiên cứu về Công nghệ Nano và vật liệu Nanocomposite tại ĐH Công nghệ Nagaoka (Nagaoka University of Technology)

Website: <https://etigo.nagaokaut.ac.jp/people/staff/nky15/index.html/>

Giáo sư chủ nhiệm: NAKAYAMA Tadachika

Đề tài nghiên cứu: Vật liệu tua bin máy bay thế hệ tiếp theo có thể tự phục hồi nhiều lần bằng nanocomposite hóa (kết hợp với Học viện Công nghệ quốc gia – Cao đẳng Kushiro)

#### 3.2. Lab nghiên cứu về vật liệu chịu nhiệt tại ĐH Công nghệ Nagaoka

Website: <http://ntic.nagaokaut.ac.jp/seeds-collection/laboratory-25>

Giáo sư chủ nhiệm: NANKO Makoto

Đề tài nghiên cứu: Ứng dụng của kim loại và ceramic ở nhiệt độ cao, ceramic có đặc tính tự lành

#### 3.3. Lab nghiên cứu về kỹ thuật vật liệu tiên tiến tại ĐH quốc gia Yokohama (Yokohama National University)

Website: <http://www.nakaolab.ynu.ac.jp/en/>

Giáo sư chủ nhiệm: NAKAO Wataru

Đề tài nghiên cứu: Chế tạo động cơ phản lực tiết kiệm nhiên liệu với "vật liệu ceramic không bị phá hủy ngay cả khi có vết nứt xâm nhập"

#### 3.4. Nhóm nghiên cứu về vật liệu siêu hợp kim và chịu nhiệt thuộc Lab SIP-MI, Viện nghiên cứu quốc gia về khoa học vật liệu (NIMS)

Website: [https://samurai.nims.go.jp/profiles/osada\\_toshio](https://samurai.nims.go.jp/profiles/osada_toshio)

Trưởng nhóm: TS. OSADA Toshio (Principal Investigator)

Đề tài nghiên cứu: Siêu hợp kim và vật liệu ceramic tự lành ứng dụng cho tua bin

**3.5. Nhóm nghiên cứu về vật liệu Ceramic tiên tiến tại Lab Materials & Processing, Học viện công nghệ quốc gia – Cao đẳng Kushiro (NIT-KC)**

Website: <https://www.kushiro-ct.ac.jp/mech/staff/son.html>

Trưởng nhóm: TS. NGUYỄN Thanh Sơn (Jr. Assoc. Prof.)

Đề tài nghiên cứu chính: Vật liệu tua bin máy bay thế hệ tiếp theo có thể tự phục hồi nhiều lần bằng nanocomposite hóa (kết hợp với ĐH Công nghệ Nagaoka)

**Tài liệu tham khảo**

- [1] Perepezko, J. H. The hotter the engine, the better. *Science* (80-). **326**, 1068–1069 (2009).
- [2] Spitsberg, I. & Steibel, J. Thermal and Environmental Barrier Coatings for SiC/SiC CMCs in Aircraft Engine Applications\*. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **1**, 291–301 (2004).
- [3] Richards, B. T. & Wadley, H. N. G. Plasma spray deposition of tri-layer environmental barrier coatings. *J. Eur. Ceram. Soc.* (2014).
- [4] L. Treccani, T. Y. Klein, F. Meder, K. Pardun, and K. Rezwan, “Functionalized ceramics for biomedical, biotechnological and environmental applications,” *Acta Biomater.*, vol. 9, no. 7, pp. 7115–7150, 2013.
- [5] T. Takenaka and H. Nagata, “Current status and prospects of lead-free piezoelectric ceramics,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 25, no. 12, pp. 2693–2700, 2005.
- [6] Ando, K., Furusawa, K., Takahashi, K. & Sato, S. 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**, 549–558 (2005).
- [7] Maruoka, D. & Nanko, M. Improved crack healing and high-temperature oxidation resistance of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by Y or Si doping. *J. Am. Ceram. Soc.* **99**, 2451–2457 (2016).
- [8] Chlup, Z., Flasar, P., Kotoji, A. & Dlouhy, I. Fracture behaviour of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC nanocomposite ceramics after crack healing treatment. *J. Eur. Ceram. Soc.* **28**, 1073–1077 (2008).
- [9] Nguyen, S. T. *et al.* Strength improvement and purification of Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-SiC nanocomposites by surface oxidation treatment. *J. Am. Ceram. Soc.* **100**, 1–10 (2017).
- [10] Nguyen, S. T. *et al.* Self-crack healing ability and strength recovery in ytterbium disilicate/silicon carbide nanocomposites. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **16**, 39–49 (2019).
- [11] Nguyen, S. T. *et al.* Self-healing behavior and strength recovery of ytterbium disilicate ceramic reinforced with silicon carbide nanofillers. *J. Eur. Ceram. Soc.* **39**, 3139–3152 (2019).
- [12] Ueno, S., Ohji, T. & Lin, H.-T. Recession behavior of Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> phase under high speed steam jet at high temperatures. *Corros. Sci.* **50**, 178–182 (2008).
- [13] Niihara, K., Nakahira, A. & Hirai, T. The effect of stoichiometry on mechanical properties of boron carbide. *J. Am. Ceram. Soc.* **67**, C–13 (1984).
- [14] Al Nasiri, N., Patra, N., Horlait, D., Jayaseelan, D. D. & Lee, W. E. Thermal Properties of Rare-Earth Monosilicates for EBC on Si-Based Ceramic Composites. *J. Am. Ceram. Soc.* **99**, (2016).
- [15] Riley, F. L. *Structural Ceramics*. (Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2009).
- [16] Greil, P. Generic principles of crack-healing ceramics. *J. Adv. Ceram.* **1**, 249–267 (2012).
- [17] Pham, H. V., Nanko, M. & Nakao, W. High-temperature Bending Strength of Self-Healing Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocomposites. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **13**, 973–983 (2016).
- [18] S. T. Nguyen *et al.*, “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,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 22, no. 7, p. 2000157, 2020.