

高温酸化の研究最前線

谷口 滋 次*

1. はじめに

高温酸化に関する最新の研究課題はいくつかあるが、筆者の関心および紙数の制限により耐酸化被覆を含む遮熱被覆に関するものと放射光による測定を取り上げる。前者においては、過去からの継続で新しい局面を見せている。たとえば、高温耐酸化性を維持するには保護性の高い Al_2O_3 皮膜を形成しそれを維持するという基本方針は変わらないが、40年以上にわたって Y や Hf などの酸素活性元素の影響が検討されてきている。最近、全く異なった性質を持つと考えられている Pt を Ni-Al 系の合金に添加すると酸素活性元素の添加なしでも Al_2O_3 皮膜の保護性が大きく上がることが示された。Pt の影響と Al_2O_3 皮膜の酸化中の相変態が盛んに研究されている。相変態に伴う種々の現象が耐酸化寿命に大きく影響する。一方、後者の放射光測定を高温酸化の分野で利用するのは比較的新しく、これにより高温での短時間の in-situ 測定が可能になり、有用な情報が得られている。

2. 遮熱被覆 (TBC)

発電用ガスタービンやジェットエンジンなどの熱機関の熱効率は、原理的には作動温度が高いほど高い。しかし、高温化するとタービンブレードなどの構造部材の強度は下がるし、クリープ変形速度が上がる。さらに、酸化を始めとする燃焼ガスによる腐食速度が上がる。ここに、ガス温度はより高くしたいが部材温度は低く維持したいという要求が発生する。部材の温度を燃焼ガス温度より低く維持する為に遮熱被覆⁽¹⁾⁻⁽³⁾ (TBC: thermal barrier coating)が開発された。TBCの性能と冷却技術の向上により、1800 K 級のガスタービンが開発され、さらに高温化が志向されている。

TBC は図 1 に示すようにトップコートと呼ばれる外層とボンドコートと呼ばれる内層の二層から成り、両者の界面領域に TGO (thermally grown oxide) と呼ばれる薄い酸化皮膜が形成される。タービンブレードでは内部を空気などで冷

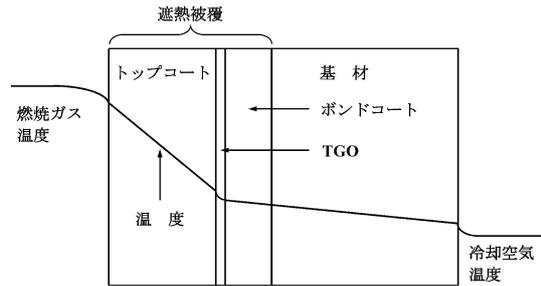


図 1 遮熱被覆(TBC)の概念図。

却している。図 1 に示すように温度差がついている。トップコートの主な目的は基材表面温度を燃焼ガス温度より低くすることであり、このため熱伝導性の低いセラミックスを用いるが、 Y_2O_3 で部分安定化した ZrO_2 がよく用いられている。これは基材の Ni 基超合金との熱膨張の差が小さいという利点がある。ボンドコートの目的は基材とトップコートを結合させることと、トップコートは酸素を透過させるため、耐酸化性を持たせることである。ボンドコートとしては、その表面(トップコートとボンドコートの界面)に TGO として保護性の高い Al_2O_3 皮膜を形成させて耐酸化性を持たすために、Al を比較的高濃度含有する MCrAlY (M は Ni, Co またはそれらの合金) と総称される合金⁽⁴⁾⁽⁵⁾ および β -NiAl 基合金などが用いられている。最近では、 γ -Ni 固溶体と γ' 相 (Ni_3Al) から成る Ni-Al 合金⁽⁶⁾⁽⁷⁾ も研究されている。

TGO は TBC 作製中にも形成されるが主に高温で使用中に成長する。その挙動が TBC の寿命を決める場合がある。TGO の成長による内部応力の発生や、空洞の形成により TGO の部分的剥離がトップコートの剥離を引起す。このため、TGO の成長挙動は重要である。通常トップコートとボンドコートの厚さはそれぞれ $\sim 300 \mu\text{m}$ と $\sim 100 \mu\text{m}$ である。

基材が Ni 基超合金の場合、ボンドコートは Al 拡散浸透処理(パック法)で形成され、その上に溶射法でトップコートをつけるのが一般的である。トップコートをつけるのに電子

* 北海道大学客員教授；大学院工学研究院(〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目)
The Forefront of the Research on High Temperature Oxidation; Shigeji Taniguchi (Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Sapporo)
Keywords: oxidation, alumina scale, thermal barrier coating, phase transformation, protective coating, synchrotron radiation, chromia scale
2011年2月28日受理

ビーム物理蒸着を用いる方法の研究⁽⁸⁾⁽⁹⁾も盛んである。

ボンドコートは Al_2O_3 皮膜形成のための Al 供給源であるが、Al は基材の方へも拡散していく、そしていわゆる二次反応層 (SRZ: secondary reaction zone) を形成する。これは脆いので基材の強度を下げる⁽¹⁰⁾。一方、基材から Cr, Mo, Nb, Ta, W などが外側に拡散してきて酸化物を形成し、それらが Al_2O_3 皮膜に混じる。それらの酸化物の成長が速いので皮膜の保護性を著しく下げる。したがって、ボンドコートと基材間の相互拡散を抑制すれば、ボンドコートの Al を Al_2O_3 皮膜形成だけに有効に使えるし、 Al_2O_3 皮膜の保護性が維持される。

3. ニッケルアルミナイドの酸化挙動に及ぼす Pt 添加の影響

ボンドコートとしては Al 濃度が高いことと Ni 基超合金との相性が良いことから、Ni-Al 系の金属間化合物がよく用いられる。これらの被覆はトップコートなしで耐酸化被覆としても用いられる。 Al_2O_3 皮膜の成長速度を下げ密着性を上げるため、従来は Y, Zr, La, Hf などの酸素活性元素を 0.05 ~ 0.1 mol% の微量添加し、その機構が盛んに研究された⁽¹¹⁾⁻⁽¹³⁾。最近では、酸素活性元素を添加せず、Pt などの貴金属を比較的高濃度 (~20 mol%) 添加する研究⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁶⁾ が盛んである。

Pt 添加の効果として次のことが報告されている、

- (i) ニッケルアルミナイド中の Al の拡散を促進し、 Al_2O_3 皮膜直下の空洞を減らす
- (ii) Al_2O_3 皮膜の密着性を上げる
- (iii) Al_2O_3 皮膜の内部応力を下げる

(i) NiAl や Ni_3Al などの酸化では Al_2O_3 皮膜や Al_2O_3 主体の皮膜を形成し、一般に優れた耐酸化性を示す。このとき皮膜直下では Al 濃度が低下し、Ni は内部へ、内部から Al が表面に向かって拡散するが、両者の拡散流束の差に基づくカ

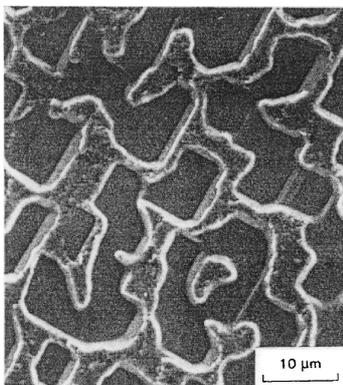


図2 Ni₃Al-0.1 mas%B の表面に形成された空洞、酸化皮膜を除去して観察。酸素中 1300 K で 400 ks 酸化。

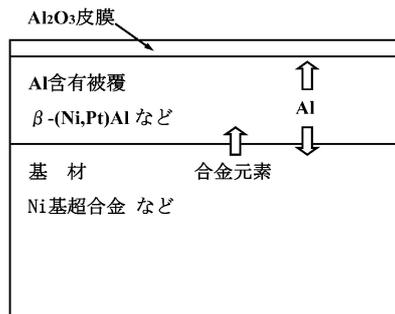


図3 Al 含有被覆と基材間の拡散。

ーケンドール効果により皮膜直下に小さい空洞ができる⁽¹⁷⁾⁻⁽¹⁹⁾。高温の長時間酸化では、この空洞は図2に示すようにならぬ面積率になる場合がある。この空洞は皮膜の密着性を下げ、それが部分的に剥離する。この皮膜の上にトップコートが存在する場合はその剥離の起点となる。Pt はアルミナ中の Al の拡散を促進し⁽¹⁴⁾、それにより皮膜直下の Al の枯渇を低減し、また空洞を減少させる。

(ii) 通常、基材中に不純物として低濃度の S が含まれ、10 ppm 以下という低濃度でも高温酸化中に S が酸化皮膜/基材界面に拡散してきて濃化し皮膜の密着性を下げる⁽²⁰⁾⁻⁽²²⁾。その機構は、たとえ小さくとも(i)で述べた空洞を S が安定化して、接触面積を下げるというものである。このため S の皮膜/基材界面偏析に関する研究⁽²²⁾⁻⁽²⁴⁾ が盛んに行われて来ている。酸素活性元素を添加すると、これらが基材中で S との化合物を形成し、界面への偏析を抑制して密着性を上げる。一方、Pt の添加により S がこの界面より遠ざけられること⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁶⁾ が明らかにされた。

(iii) Pt は $\theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ への変態を遅くし⁽¹⁴⁾⁽²⁵⁾、皮膜内の応力を下げて剥離を抑制する。

Pt と同様な働きをする可能性のある元素として Pd⁽²⁶⁾、Ir⁽²⁷⁾ が研究されている。

4. 拡散障壁層

上に述べたように、 Al_2O_3 皮膜を保護皮膜とするボンドコートや耐酸化被覆は耐酸化寿命を延ばすため比較的高濃度の Al を含有しているが、被覆を脆くするなどの問題がある。しかし、もっと大きな問題は図3に示すように被覆と基材間に相互拡散があることである。

Al が基材側に拡散する場合の問題点は TCP (topologically close-packed phase) や SRZ ができることである。それらの例を図4⁽²⁸⁾に示す。被覆の直下に厚さ約 50 μm の SRZ があり、その下に TCP を含む厚い層が形成されている。基材が

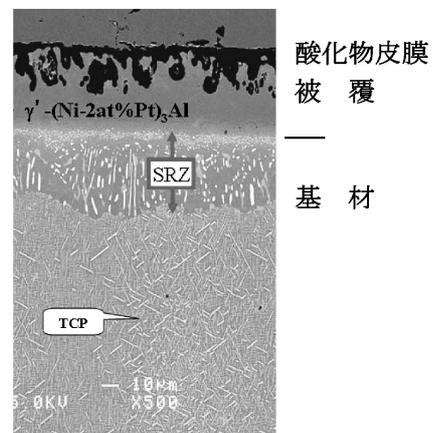


図4 SRZ と TCP の形成。Ni 基超合金 TMS-138 に (Ni, Pt) Al 被覆を施し、空气中 1473 K で 100 サイクル酸化 (1 サイクル 3.6 ks)。

Ni 基超合金の場合、 γ -Ni 固溶体に γ' 粒子が析出した組織であるが、Al 濃度が上がると γ 固溶体から γ' 粒子が析出する。このため、 γ 相に固溶していた Cr, Mo, Nb, Ta, W などが化合物を形成し針状に析出した領域ができる。この析出物は TCP と呼ばれている。TCP を含み相互拡散の進んだ領域が SRZ である。SRZ や TCP は基材の機械的性質を劣化させる⁽¹⁰⁾。このため、基材の有効断面積が減って、そのクリープ強度を下げる。図 4 について、酸化前は 2 mol%Pt を含む上部の (Ni, Pt)Al 被覆は、1423 K で 3.6 ks を 1 サイクルとする 100 サイクルの酸化で Al 濃度が減少し、 γ' 相に変化している。一方、基材からの合金元素の拡散も上に述べたように Al_2O_3 皮膜の保護性を下げている。そのため被覆内には内部酸化も起きている。

上に述べた観点から被覆と基材間の相互拡散を阻止するためにいわゆる拡散障壁層を挿入しようという発想は当然である。この概念を図 5 に示す。

拡散障壁層は以下の条件を満たすことが必要である。

- (i) 拡散障壁層を通る物質の拡散が遅い
- (ii) Al の固溶限が低い
- (iii) 隣接する材料との密着性が良い
- (iv) 隣接する材料に対して熱力学的に安定である

拡散障壁層として TiN, AlN, AlON, SiC, Al_2O_3 , ZrO_2 , C, Cr, Hf, W, Re, Ir など多数のものが試みられて来たが、いずれも長時間使用では、分解・消失するため、あるいは基材や被覆との適合性が不十分であるため実用化されたものは限られている。

最近の一連の研究⁽²⁸⁾⁻⁽³¹⁾で、Re-Cr-Ni 系の σ 相が非常に有効であることが示されたのでその概略を以下に紹介する。 σ 相は上述の要件をかなり満たす。作製方法の概略は以下のようなものである。Ni 超合金を基材として、それに Re (Ni) を電析し、Cr パック法で Cr を拡散浸透させ、 σ 相から成る拡散障壁層をつける。次に、その上に Ni を電析し、パック法で Al を拡散浸透させ Ni_2Al_3 から成る Al 含有被覆を形成する。この研究過程で必要となる Re-Cr-Ni, Ni-Al-Re, Ni-Al-Re-Cr 系の状態図の研究⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾⁽³²⁾も進んだ。

図 6⁽²⁸⁾に σ 相の層を三つ含む多層構造の拡散障壁層の概念図を示す。 σ 相を挟む両側の層の化学組成の差を小さくするように配慮されている。こうすると (iv) の要求がかなり満た

される。この層を含む系を酸化した後の断面を図 7⁽²⁸⁾に示す。図 4 に示す条件と同じ条件で酸化したものである。図 4 と比較すると拡散障壁層の効果がよくわかる。図 7 では表面に薄く保護性の高い Al_2O_3 皮膜が形成され、Al 含有被覆は初期の β 相を維持している。合金側の σ 相の層が少し薄くなっているが他の σ 相の層はわずかしこ変化していない。TCP は生成しているが強度を下げる SRZ は形成されていない。

5. アルミナ皮膜の相変態

Fe-20Cr-5Al 基合金や NiAl は保護性の高い Al_2O_3 皮膜を形成する。1000~1200 K の比較的低温の酸化では遷移アルミナと呼ばれる γ - Al_2O_3 や θ - Al_2O_3 などの皮膜が形成され、最終的には熱力学的に最も安定である α - Al_2O_3 に変態する。この変態は高温ほど速い。種々の Al_2O_3 の中で α - Al_2O_3 の成長が最も遅い⁽³³⁾ので、耐酸化寿命の観点からは早く α - Al_2O_3 になるのが良いが、低温では遷移アルミナが長時間存在する。そのため、酸化増量(または皮膜厚さ)対酸化時間で表した酸化曲線では 1200 K 付近で酸化速度の逆転⁽³⁴⁾⁻⁽³⁶⁾が起こる。遷移アルミナの成長機構は主に Al の外向き拡散で、その逆方向に Al イオン空孔が拡散する。この空孔が集まって皮膜直下に空洞を形成することがある。

Fe-20Cr-5Al 基合金の大きな用途の一つは自動車排ガス浄化触媒担体(メタルハニカム)であるが、その厚さが 50 μm あるいはそれ以下と薄いので、短時間で Al が枯渇する⁽³⁷⁾⁽³⁸⁾という問題がある。その使用温度は遷移アルミナが長時間存在する温度域なので、 α - Al_2O_3 への変態挙動について、合金元素や酸化物の添加、さらに金属の蒸着膜の影響などが研究されている。

各種材料における Al_2O_3 皮膜の相変態過程をまとめて表 1 に示す。これによると同様の合金系でも異なる挙動がある。大まかには、Al 濃度が高く、温度が低いと遷移アルミナが長く存在する傾向がある。NiAl 上の Al_2O_3 皮膜については θ 相から α 相への変態が多く報告されているが、温度が低くければ γ 相がでそうである。

多くの場合相変態は $\gamma \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 であるのでこれについて述べる。図 8 に示すように酸化初期に γ - Al_2O_3 皮膜が

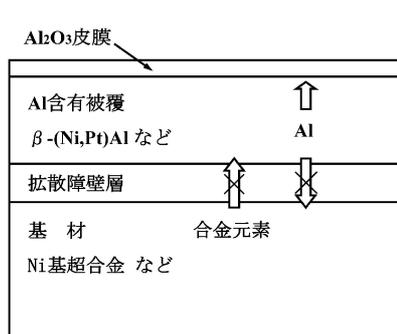


図 5 拡散障壁層の概念図。

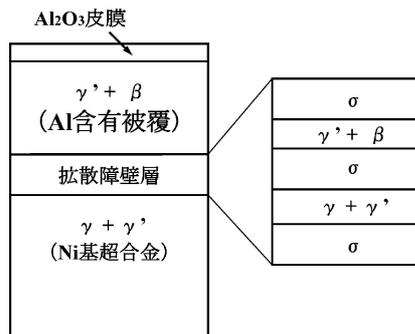


図 6 多層からなる拡散障壁層の概念図。

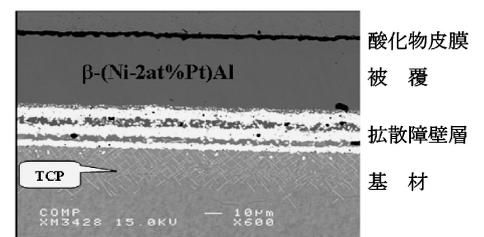


図 7 TMS-138 に図 6 に示す拡散障壁層を含む被覆を施した後、酸化した試料の断面。酸化条件は図 4 と同じ。

表1 各種材料表面に形成された Al₂O₃ 皮膜の相変態過程.

材 料	変 化	温度/K	文 献
Fe-Cr-Al	$\gamma \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$	1173	35
	$\gamma \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$	1173	39
	$\gamma \rightarrow \alpha$	1173	34
Fe-Cr-Al(ODS)	$\theta \rightarrow \alpha$	1173	40
	$\gamma \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$	1173	41
NiAl	$\gamma \rightarrow \alpha$	1173	42
	$\gamma \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$	1073	33
(Ni, Pt)Al	$\gamma \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$	1173	43
	$(\delta)\theta \rightarrow \alpha$	1173	44
	$\theta \rightarrow \alpha$	1273	45
(Ni, Pd)Al	$\theta \rightarrow \alpha$	1173	26
NiAl(ODS)	$\theta \rightarrow \alpha$	1273	46
Ni ₃ Al	$\gamma \rightarrow \alpha$	1223	47
FeAl	$\theta \rightarrow \alpha$	1173	48
Fe ₃ Al	$\theta \rightarrow \alpha$	1173	36

の γ 相の層には圧縮応力が発生する. 双晶変形はこの圧縮応力による. γ -Al₂O₃ が刃状のまま θ -Al₂O₃ に変わることがあるので, θ -Al₂O₃ が刃状に成長するという議論もある. 特に NiAl では表 1 に示すように γ 相を経ずに $\theta \rightarrow \alpha$ と変態するという報告も多い. この場合 θ 相が刃状になる機構が不明である.

さらに酸化が進むと, θ -Al₂O₃ 相と下地の界面から α -Al₂O₃ が成長してくる. この変態では 12.3% という大きな体積減少がある. このため, Fe-20Cr-5Al では α -Al₂O₃ 粒内に閉じた小空洞を形成する⁽³⁹⁾⁽⁵⁰⁾ ときと皮膜/下地界面に小空洞を形成する場合⁽³⁴⁾ がある. NiAl では皮膜が放射状や網目状に割れる⁽¹⁷⁾⁽⁴³⁾. この割れはその後成長する Al₂O₃ で埋められるが, 特徴的な網目模様が残る.

α -Al₂O₃ への変態を促進する元素として Ti⁽⁵¹⁾, Cr⁽³³⁾⁽⁵²⁾, Fe⁽³³⁾⁽⁵²⁾, Pd⁽²⁶⁾ が, 遅延する元素として Y⁽⁵³⁾, Pt⁽¹⁴⁾⁽²⁷⁾, Hf⁽⁵⁴⁾ が報告されている. Cr や Fe については酸化初期にそれぞれ Cr₂O₃ や Fe₂O₃ を形成し, それらが α -Al₂O₃ と同形であるため (Cr, Al)₂O₃ や (Fe, Al)₂O₃ となり, さらに Al 濃度が上がって α -Al₂O₃ になるといういわゆるテンプレート説⁽³³⁾ が提案されている.

6. 放射光による測定

高温酸化の研究において, 高温の状況を理解しようとして, 急冷試料を調査しても不明なことがある. 冷却による熱応力や相変態の影響があるからである. 例えば, 酸化皮膜が高温酸化時に割れたか冷却中に割れたかの判断などである. 放射光(高輝度 X 線)を用いれば非常に短時間で X 線回折を行うことができる. これと加熱炉を組み合わせれば, 高温で *in-situ* 測定ができる. さらに測定が短時間なので, 温度変化のある場合でも有用な情報が得られる. 測定例を以下に紹介する.

前章で述べたテンプレート説を検証するために行われた実験結果を示す. 図 10⁽⁵⁵⁾ は Fe の薄膜を蒸着した Fe-50 mol% Al 試料を 1273 K までの昇温中と 1273 K 保持中および冷却中に *in-situ* で得られた X 線回折図である. 573 K 付近でまず始めに α -Fe₂O₃ が検出され, その後 1223 K 付近で α -Al₂O₃ が検出されたが遷移アルミナは検出されなかった. 一方, Fe を蒸着しない同様の試料では, 酸化物としては始めに θ -Al₂O₃ が検出され, その後 α -Al₂O₃ が生成した. その後 θ -Al₂O₃ は短時間で消滅した. 測定結果をまとめて図 11⁽⁵⁵⁾ に示す. 昇温中に θ から α への変態がほぼ完了することと γ -Al₂O₃ が殆ど出ないことがわかる.

前章において, θ から α への変態において大きな体積減少による引張応力の発生を示唆したが, Ni-Al-Pt 合金について放射光を用いた研究⁽⁵⁷⁾ で引張歪の発生とテンプレート説を支持する結果が得られた.

Fe-Cr 合金や Fe-Cr 系ステンレス鋼では, Cr₂O₃ を主体とする保護性の高い皮膜を形成して耐酸化性を維持することを期待するが, ある時点から breakaway と呼ばれる加速酸

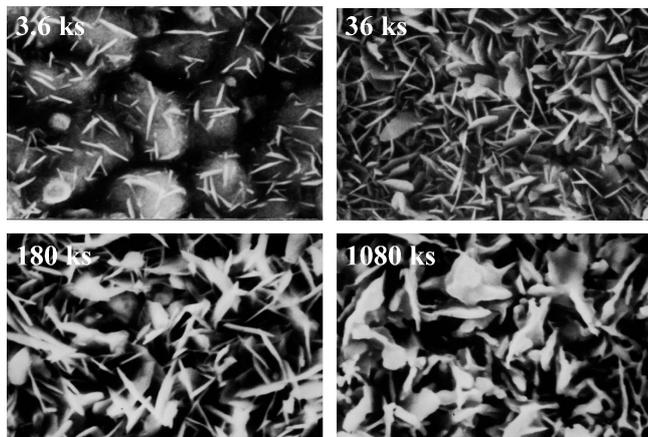


図 8 Al 蒸着 Fe-Cr-Al 箔表面に形成した Al₂O₃ 皮膜の形状, 空气中, 1173 K で酸化.

試料表面を均一に覆い, ある時点から針状あるいは刃状のものが表面に垂直方向にも成長し, 表面を覆っていく. さらに時間が経過すると針状あるいは刃状のものの先端が丸みをおびてくる. 図 9 に示すような一連の断面観察と電子線回折の結果など⁽³⁹⁾⁽⁴⁹⁾⁽⁵⁰⁾ から次のことがわかった.

酸化初期に γ -Al₂O₃ 皮膜が試料表面を覆うが, その後皮膜/下地界面から θ -Al₂O₃ が層状に外向きに成長してくる. その様子を図 9 に示す. 刃状の γ -Al₂O₃ は γ -Al₂O₃ 層と θ -Al₂O₃ 層の界面近傍から皮膜の外まで突き出ている. 刃状の γ -Al₂O₃ は双晶の集合体である⁽³⁴⁾⁽³⁵⁾⁽³⁹⁾⁽⁵⁰⁾. 双晶変形の原因として, γ 相から θ 相への変態に伴う 1.7% の体積減少が挙げられる. このため, θ 相の層に引張応力, そしてその上

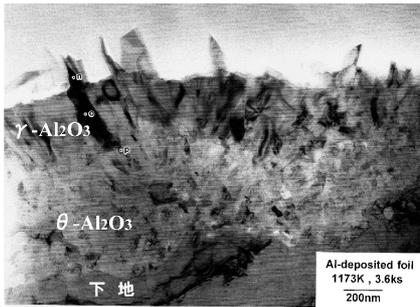


図9 Al蒸着 Fe-Cr-Al 箔表面に形成した Al₂O₃ 皮膜の断面 TEM 像。空气中、1173 K で 3.6 ks 酸化。

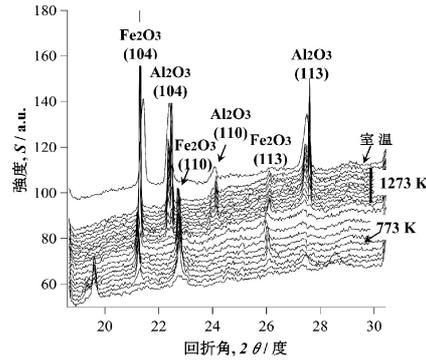


図10 Fe 薄膜を蒸着した Fe-50 mol% Al 上の酸化物形成過程。

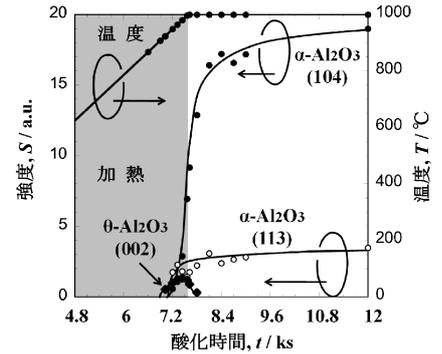


図11 Fe 薄膜を蒸着しない Fe-50 mol% Al 上の酸化物相の変遷。

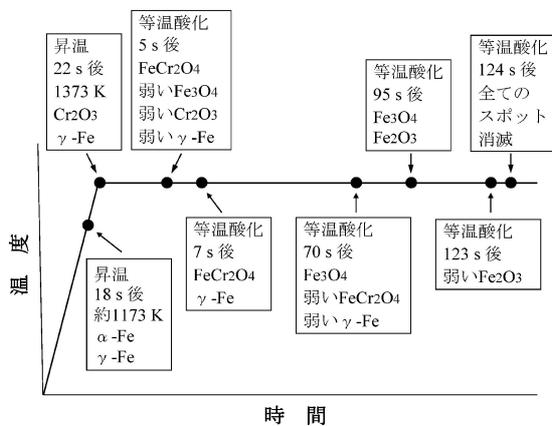


図12 昇温中および等温酸化中 SUS430 鋼の表面に成長する酸化物の変遷。

折リングが消滅するか弱いスポットに変化し、95 s になると FeCr₂O₄ と γ-Fe が全くみられなくなり、Fe₃O₄ と Fe₂O₃ からのスポットが見られた。下地の γ-Fe がみられなくなったことは、皮膜が厚くなったことを示唆している。123 s 後には Fe₃O₄ も消滅し、弱い Fe₂O₃ のみ検出された。この 1 s 後からは回折スポットは全く見られなくなった。これは表面の凹凸化によると考えるのが妥当である。これらの結果から加速酸化は皮膜直下で Cr が欠乏することによって起こることを示した。もしこれが皮膜の破壊によるものなら、Cr₂O₃ の存在するうちに、鉄酸化物が形成されるであろう。

Si 含有炭素鋼に昇温中形成される皮膜を構成する酸化物の割合も放射光で測定⁽⁵⁹⁾⁽⁶⁰⁾されその詳細が明らかにされつつある。

文 献

化が起こり、鉄酸化物を主体とする皮膜が生成して耐酸化性が失われる。この加速酸化発生に対して

- (i) クロム欠乏層形成モデル
- (ii) 皮膜破壊モデル

の二つの機構が提案されている。(i)は酸化による Cr の消費が合金内部からの Cr の供給より速ければ皮膜直下に Cr 欠乏層が形成され、Fe が酸化するというもので、(ii)は皮膜が厚くなると一般に微小割れなどの機械的欠陥が発生し、このため、酸素が Cr 濃度の低下した下地表面まで侵入し、鉄酸化物を形成するというものである。

どちらの機構が起こるかを判定するために行われた放射光を用いた高温 *in-situ* 測定の結果を図12に示す⁽⁵⁸⁾。正常酸化から加速酸化への変化は急速であるので、通常の X 線回折装置では捕えられない。

昇温開始 18 s 後に約 1173 K に達すると γ-Fe が現れた。試料の元の組成では α-Fe のはずだが、昇温中の Cr の選択酸化で下地表面層の Cr 濃度が下がったためであると考えられる。1373 K への昇温が完了した時点で Cr₂O₃ が検出され、その 5 s 後に Cr₂O₃ に加えて FeCr₂O₄ が検出され、強度は低いが Fe₃O₄ も検出された。等温酸化時間で 7 s に達すると Cr₂O₃ と Fe₃O₄ は消滅し、FeCr₂O₄ と γ-Fe からの回折リングが明瞭にみられた。70 s 経過すると FeCr₂O₄ からの回

- (1) 山脇栄道, 吉田豊明: 日本ガスタービン学会誌, **28**(2001), 45-50.
- (2) 有川秀行, 児島慶亨: 表面技術, **52**(2001), 11-15.
- (3) C. M. F. Rae, M. S. Hook and R. C. Reed: Mater. Sci. Eng. A, **396**(2005), 231-239.
- (4) 霜島一三, 逢坂達吉: 鉄と鋼, **69**(1983), 1229-1241.
- (5) 岩本信也: 鉄と鋼, **73**(1987), 2187-2196.
- (6) Y. Zhang, B. A. Pint, J. A. Haynes and I. G. Wright: Surface Coating Technol., **200**(2005), 1259-1263.
- (7) T. Izumi, N. Mu, L. Zhang and B. Gleeson: Surface Coating Technol., **202**(2007), 628-631.
- (8) S. M. Meier and D. K. Gupta: ASME Paper91-GT-40 (1991).
- (9) M. Gell, K. Vairyanathan, B. Barber, J. Cheng and E. Jordan: Met. Mater. Trans. A, **30A**(1999), 427-435.
- (10) C. M. F. Rae and R. C. Reed: Acta Mater., **49**(2001), 4113-4125.
- (11) D. P. Whittle and J. Stringer: Phil. Trans. R. Soc. Lond., **A295**(1980), 309-329.
- (12) F. H. Stott, G. C. Wood and J. Stringer: Oxid. Met., **44**(1995), 113-145.
- (13) B. A. Pint: Oxid. Met., **45**(1996), 1-37.
- (14) Y. Cadoret, D. Monceau, M.-P. Bacos, P. Josso, V. Maurice and P. Marcus: Oxid. Met., **64**(2005), 185-205.
- (15) J. A. Haynes, B. A. Pint, Y. Zhang and I. G. Wright: Surface Coating Technol., **202**(2007), 730-734.
- (16) P. Y. Hou, T. Izumi and B. Gleeson: Oxid. Met., **72**(2009), 109-124.
- (17) H. M. Hindam and W. W. Smeltzer: J. Electrochem. Soc., **127**(1980), 1630-1635.

(18) J. D. Kuenzly and D. L. Douglass: Oxid. Met., **8**(1974), 139-178.
 (19) S. Taniguchi, T. Shibata and H. Tsuruoka: Oxid. Met., **26**(1986), 1-17.
 (20) A. W. Funkenbusch, J. G. Smeggil and N. S. Bornstein: Met. Trans., **16A**(1985), 1164.
 (21) J. L. Smialek: Met. Trans., **18A**(1987), 164.
 (22) 谷口滋次: 防食技術, **38**(1989), 177-184.
 (23) P. Y. Hou and J. Stringer: Oxid. Met., **38**(1992), 323-345.
 (24) P. Y. Hou and V. K. Tolpygo: Surface Coating Technol., **202**(2007), 623-627.
 (25) H. Svensson, M. Christensen, P. Knutsson, G. Wahnstrom and K. Stiller: Corros. Sci., **51**(2009), 539-546.
 (26) H. R. Guan, M. J. Li and X. F. Sun: Proc. High Temperature Corrosion and Protection of Materials, Les Embiez (2004) in CD.
 (27) A. Suzuki, Y. Wu, A. Yamaguchi, H. Murakami and C. M. F. Rae: Oxid. Met., **68**(2007), 53-64.
 (28) T. Narita: submitted to Proc. ISHOC 2010, Japan.
 (29) T. Narita, K. Z. Thosin, L. Fengqun, S. Hayashi, H. Murakami, B. Gleeson and D. Young: Mater. Corros., **56**(2005), 923-929.
 (30) Y. Wu, X. W. Li, G. M. Song, Y. M. Wang and T. Narita: Oxid. Met., **74**(2010), 287-303.
 (31) T. Narita, F. Lang, K. Z. Thosin, T. Yoshioka, T. Izumi, H. Yakuwa and S. Hayashi: Oxid. Met., **68**(2007), 343-363.
 (32) 齋藤 繁: 北海道大学 学位論文(2009).
 (33) M. W. Brumm and H. J. Grabke: Corros. Sci., **33**(1992), 1677-1690.
 (34) R. Molins, A. Germidis and E. Andrieu: Proc. Microscopy of Oxidation, **3**(1996), 3-11.
 (35) H. El Kadiri, R. Molins, Y. Bienvenu, and M. F. Horstemeyer: Oxid. Met., **64**(2005), 63-97.
 (36) S. Chevalier, P. Juzon, G. Borchardt, A. Galerie, K. Pryzbylski and J. P. Larpin: Oxid. Met., **73**(2010), 43-64.
 (37) 石井和秀, 川崎龍夫: 日本金属学会誌, **56**(1992), 854-862.
 (38) K. Ishii and S. Taniguchi: Oxid. Met., **54**(2000), 491-508.
 (39) A. Andoh, S. Taniguchi and T. Shibata: Mater. Sci. Forum, **369-372**(2001), 303-310.
 (40) L. Rol, V. Kolarik, M. Juez-Lorenzo, H. Fietzek and N. Eisenreich: Proc. High Temperature Corrosion and Protection of Materials, Les Embiez (2004) in CD.
 (41) K. M. N. Prasanna, A. S. Khanna, R. Chandra and W. J. Quadackers: Oxid. Met., **46**(1996), 465-480.
 (42) L. Marechal, B. Lesage, A.-M. Huntz and R. Molins: Mater.

High Temp., **20**(2003), 295-301.
 (43) J. Doychak, J. L. Smialek and T. E. Mitchell: Metall. Trans. A, **20A**(1989), 499-518.
 (44) G. C. Rybicki and J. L. Smialek: Oxid. Met., **32**(1989), 275-304.
 (45) V. K. Tolpygo and D. R. Clarke: Mater. High Temp., **17**(2000), 59-70.
 (46) B. A. Pint, M. Treska and L. W. Hobbs: Oxid. Met., **47**(1997), 1-20.
 (47) E. Schumann, G. Schnotz, K. P. Trumble and M. Ruhle: Acta Metall. Mater., **40**(1992), 1311-1319.
 (48) Y. Kitajima, S. Hayashi, T. Nishimoto, T. Narita and S. Ukai: Oxid. Met., **73**(2010), 375-388.
 (49) 安藤敦司, 谷口滋次, 柴田俊夫: 鉄と鋼, **83**(1997), 205-210.
 (50) 安藤敦司, 谷口滋次, 柴田俊夫: 鉄と鋼, **84**(1998), 285-290.
 (51) N. Vialas and D. Monceau: Oxid. Met., **66**(2006), 155-189.
 (52) 北島由梨: 北海道大学 学位論文, (2010).
 (53) J. Jedlinski and G. Borchardt: Oxid. Met., **36**(1991), 317-337.
 (54) S. Hayashi and B. Gleeson: Oxid. Met., **71**(2009), 5-19.
 (55) S. Hayashi, I. Saeki, Y. Nishiyama, T. Doi, S. Kyo and M. Segawa: submitted to Proc. ISHOC 2010, Japan.
 (56) B. W. Veal, A. P. Paulikas and P. Y. Hou: Nature Materials, (2006), 1-3.
 (57) B. W. Veal, A. P. Paulikas, B. Gleeson and P. Y. Hou: Surface Coating Technol., **202**(2007), 608-612.
 (58) 佐伯 功: 投稿予定.
 (59) 武田実佳子, 大西 隆, 向井陽一, 十代田哲夫: 「鋼材表面特性に及ぼすスケール性状の影響」日本鉄鋼協会シンポジウム資料(2005), 57-69.
 (60) M. Takeda, H. Kushida, T. Onishi, M. Toyama, F. Koizumi and S. Fujimoto: Oxid. Met., (2009), 18 July published online.



谷口滋次

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 1967年大阪大学工学部冶金学科卒業, 1976年ウェールズ大学カーディフ校(現カーディフ大学)冶金・材料科学科博士課程修了。1969年大阪大学助手, 約11年鉄鋼製錬の研究に従事, その後高温酸化の研究に従事。この間, マックスプランク鉄鋼研究所, パリ大学オルセー校材料科学研究所, コンペーニュ工科大学で客員教授歴任。2007年大阪大学定年退職。同年8月より現職。著書: 英語で書く科学技術論文, 高温酸化の基礎と応用—超高温材料の開発に向けて。
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★