

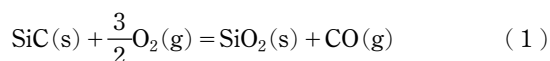
SiC系セラミックスの高温耐酸化性

後藤 孝^{*1)} 且井 宏和^{*2)}

1. はじめに

炭化シリコン(SiC)は、耐熱衝撃抵抗や耐酸化性に優れることから、種々の高温機械部材、スペースシャトルの外壁などの超耐熱材料、さらに、シリコニット発熱体の素材、つば、ダイスなど広範囲の用途がある⁽¹⁾⁽²⁾。ダイヤモンド、立方晶窒化ホウ素に次いで高硬度で、多くの超高温ホウ化物や炭化物と同様に耐摩耗性や高い熱伝導性を有しているが、高温でも極めて優れた耐酸化性を有するのはSiCやSi₃N₄などSi基セラミックスの大きな特徴である。SiCは非酸化物系の中でも、約100年前からアチソン法やレーリー法を用いて最も古くから大量生産が行われてきた。1980年代頃からは、耐熱金属系材料では耐えられない過酷な超高温環境下での構造材料として盛んに研究が行われてきた。近年では、高温で作動するワイドギャップ半導体として期待され⁽³⁾、さらに、ディーゼル自動車用DPF(Diesel Particulate Filters)などとしても不可欠の材料になっている⁽⁴⁾。一方、原子力分野では、SiCは低放射化材料として注目され、種々の材料と高温で両立性も良好なことから、原子炉の燃料被覆管や核融合炉の構造材として期待されている⁽⁵⁾⁻⁽⁸⁾。

SiCの耐酸化性は、図1(a)に示すように保護性の酸化皮膜(SiO₂)が表面に形成されることによる。SiO₂は、酸化物の中でも酸素の自己拡散係数の活性化エネルギーが最も小さいことから、高温でも拡散が遅い⁽⁹⁾。また、SiCが酸化してSiO₂になったときの体積変化(Pilling-Bedworth比)がほぼ1であるため、歪のない緻密な保護膜が形成される。さらに、SiCとSiO₂は高温まで互いに反応しないで両立するため、高温でもSiO₂の保護性が保たれる。このようなSiO₂の保護膜が形成されるSiCの酸化挙動は「パッシブ酸化」と呼ばれ、高温の比較的高酸素分圧下で起こり、(1)の式で表される。



この酸化過程は、酸化初期で式(1)の化学反応が酸化速度

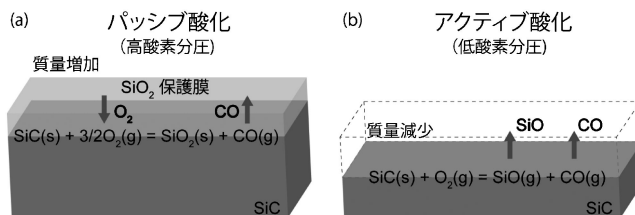
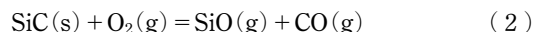


図1 SiCのパッシブ酸化(a)とアクティブ酸化(b)の概略図。

の律速となり、SiC表面がSiO₂保護膜で覆われた後は、SiO₂保護膜中の拡散過程が律速段階となる。しかし、さらに高温になると、SiCとSiO₂が反応し、COとSiOガス(バブル)が発生し、SiO₂膜を破壊するため、良好な耐酸化性を保つことができなくなる。

一方、高温・低酸素分圧下では、SiO₂は安定に存在できず、SiOガスに分解・蒸発する(図1(b))。表面にはSiO₂保護膜が形成されないため、SiOとCOガスが発生してSiCは激しく損耗する。



この挙動は「アクティブ酸化」と呼ばれる。

SiCを高温で実際に使用する場合、パッシブおよびアクティブ酸化機構、パッシブからアクティブ酸化への転移、バブル発生機構などを理解する必要である。SiC焼結体の酸化に関する研究が数多くされてきたが、これらは焼結助剤として添加される不純物に著しく影響される⁽¹⁰⁾。本稿では、CVDなどによる高純度SiCを用い、SiC本来のパッシブ酸化、バブルの形成およびアクティブ-パッシブ転移、さらに、アクティブ酸化を抑えるための方法を紹介する。

2. SiCのパッシブ酸化

SiCは高温・高酸素分圧下のパッシブ酸化では、酸化初期段階は、式(1)の酸化反応が律速過程であり、SiO₂の膜厚や試料の重量変化は酸化時間に対して比例して増加する(直線則)。SiO₂がSiC表面を覆うと、SiCの酸化反応に関与す

* 東北大学金属材料研究所 1)教授;2)助教(〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1)
Oxidation of SiC-based Ceramics at High Temperature; Takashi Goto and Hirokazu Katsui(Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai)
Keywords: silicon carbide, passive oxidation, active oxidation, bubble formation, SiC-ZrB₂ composite, oxygen partial pressure, carbon activity
2013年5月4日受理[doi:10.2320/materia.52.434]

るガス種が SiO₂ 膜中を拡散する過程が律速となる．この酸化挙動は、一般に式(3)で示される放物線則に従う⁽¹¹⁾．

$$(\Delta mA^{-1})^2 = k_p t \quad (3)$$

ここで、 ΔmA^{-1} は単位面積当たりの質量増加、 t は酸化時間、 k_p は放物線速度定数である． k_p は焼結助剤として添加される不純物によって大きく変化する．Al₂O₃、Y₂O₃、MgOなどの酸化物を助剤として含む場合、SiO₂と助剤酸化物が反応してシリケート相を形成するため、1500–1600 K以上では酸化速度が著しく上昇する．SiC本来の酸化機構を明らかにするため、不純物を含まない単結晶やCVD材などの高純度・高密度なSiC材料の酸化が調べられた^{(12)–(23)}．また、近年では、SiC半導体デバイスの作製やC/CコンポジットへのCVD SiCコーティングが行われることから、高純度・高密度なSiC材料の酸化は実用的にも重要になっている．O₂中における k_p の温度依存性を図2に示す^{(13)–(15) (17) (18) (20)–(25)}．酸化の律速段階は α -クリストパライトまたは非晶質SiO₂膜中の酸素の内方拡散であり、約1700 K以下ではSi–Oネットワーク中での分子状酸素拡散、それ以上では酸素原子の空孔または格子間酸素イオンの拡散が律速段階であると考えられてきた．

しかし、もし、SiCの酸化が酸素分子、原子あるいはイオンのSiO₂膜中の内方拡散により律速されているとすれば、Si、SiCやSi₃N₄などのSi基セラミックスはいずれも同様な酸化挙動を示すことが予想されるのに対し、実際には、SiとSiCは低温域では同様な酸化速度になるものの、Si₃N₄は数ケタ低い酸化速度になる^{(23)–(28)}．また、SiO₂膜中のCOとO₂の透過率は大きな差はない．さらに、酸素の内方拡散が律速と仮定したときのバブル発生の温度は、後述するように熱力学的に予想される温度よりもかなり低温である．これらより、SiCの酸化は酸素の内方拡散のみで律速されることはない可能性が高い^{(9) (29)}．バブルの発生はSiCのパッシブ

酸化の律速段階と密接に関係している．酸化膜中に焼結助剤によるシリケート相が含まれると、それらはSiO₂よりも融点が低いため1500–1700 K以下の比較的低温でも容易にバブルが形成する．このようなバブルの発生はシリコニット発熱体でもよく認められる．高純度のSiCのバブル形成に関する報告は数少ないが、CVD SiCでは、1973–2073 Kでバブルの発生が報告されている^{(1) (14) (18)}．バブルが発生するときのCVD SiCの質量変化の挙動を図3に示す．バブルが成長して破裂すると、内部のガスが放出され、質量減少が起こり、SiC表面が露出して酸化膜が急速に生成する．この過程が繰り返し起こり、バブルが発生すると特有のジグザグの質量変化を示す．酸化温度とO₂分圧がCVD SiCのパッシブ酸化およびバブル発生に及ぼす影響を図4に示す．バブルの発生はパッシブ酸化よりも高温で起こり、O₂分圧が5 Pa以

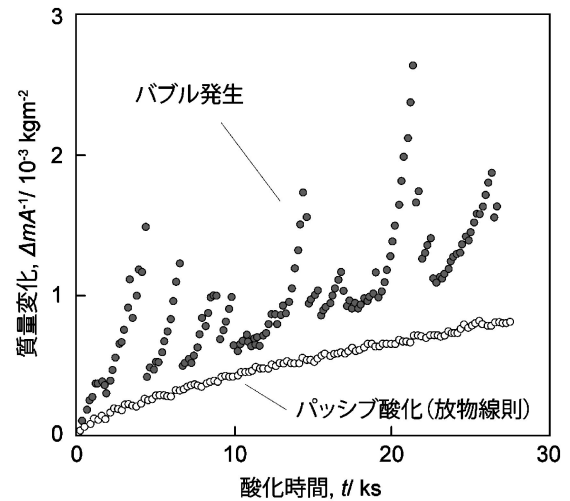


図3 SiCのパッシブ酸化とバブル発生に伴う質量増加．(1965 K, Ar–O₂ 雰囲気, P_{O₂} = 700 Pa)

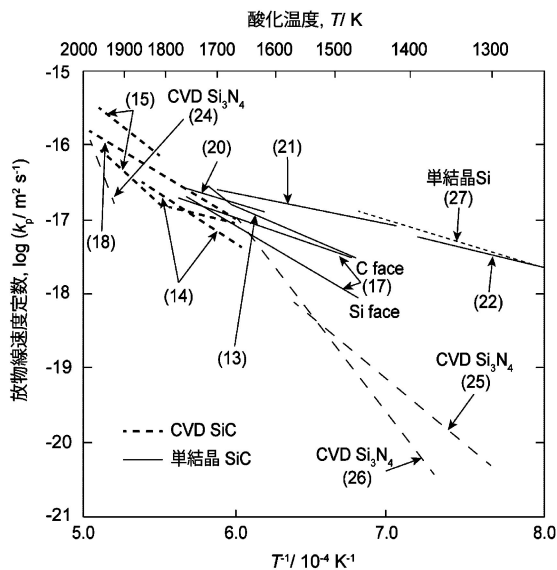


図2 CVDおよび単結晶SiCの放物線速度定数(k_p)の温度変化．

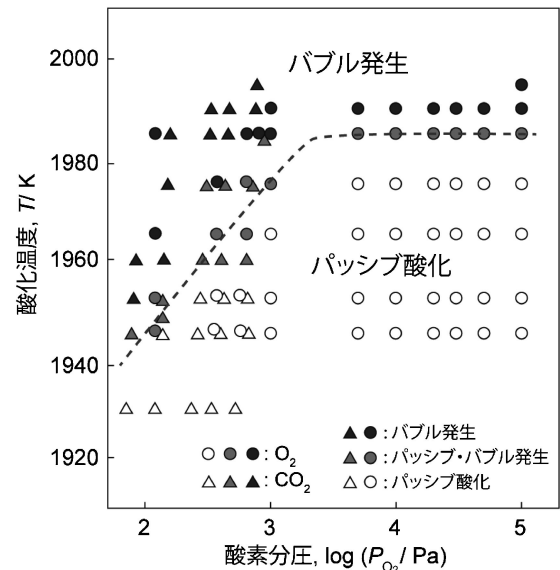


図4 O₂–ArおよびCO₂–Ar雰囲気での酸化温度とP_{O₂}が酸化挙動に及ぼす影響．

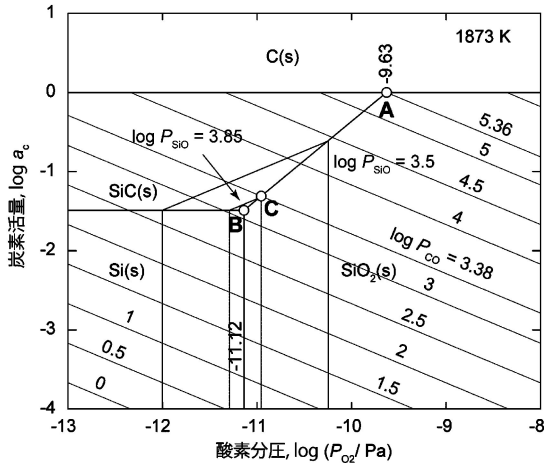
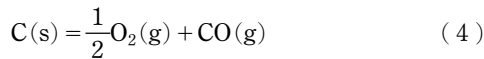


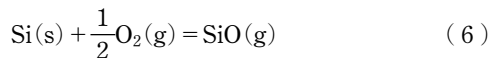
図5 1873 KでのSi-C-O系の相安定図.

上ではバブル-パッシブ転移温度は1985 Kである. このようなバブルの発生・成長のためには, SiC/SiO₂界面にガスが蓄積し, バブル内でのガスの全圧が外気の圧力(通常0.1 MPa)を越えなければならない. このSiC/SiO₂界面のガス圧は熱力学計算から求めることができる. 一例として, 1873 KにおけるSi-C-O系の相平衡状態図を図5に示す⁽³⁰⁾. SiCがO₂雰囲気中で安定に存在できるのはlog(P_{O₂/Pa)が-11.12~-9.63以下, 炭素活量の対数log a_cが-1.49~0の範囲である. 図中のすべての条件でCOとSiOの平衡分圧を計算することができる. CO分圧(P_{CO})は, 式(4)と(5)から求められ, a_cとP_{O₂}の関数になり, 図5では斜めの線で表される.}



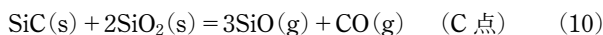
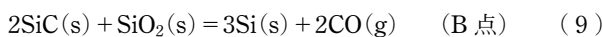
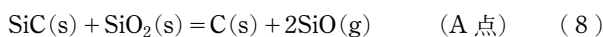
$$K_{\text{CO}} = \frac{P_{\text{CO}}P_{\text{O}_2}^{1/2}}{a_c} \quad (5)$$

ここで, K_{CO}は式(4)の平衡定数である. SiO分圧(P_{SiO})は式(6)および(7)から求められ, a_cには依存しないため, 図中では垂直な直線で表される.



$$K_{\text{SiO}} = \frac{P_{\text{SiO}}}{a_{\text{Si}}P_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad (7)$$

ここで, K_{SiO}は式(6)の平衡定数である. バブルが発生するのはSiC/SiO₂界面なので, 図中A-B線上のいずれかの条件である. 点Aでは炭素飽和であり, COの外方拡散が律速で, SiC/SiO₂界面に炭素が析出する場合である. 点BではSi飽和であり, 酸素の内方拡散が律速で, SiC/SiO₂界面でのP_{O₂}分圧が最も低くなる場合, 点CではSiCとSiO₂が当量反応してSiOとCOが生成する場合である. それぞれの反応式は式(8)-(10)で表される.



A, BおよびC点でのCOとSiOの全圧(P_{O₂}+P_{SiO})の温度依

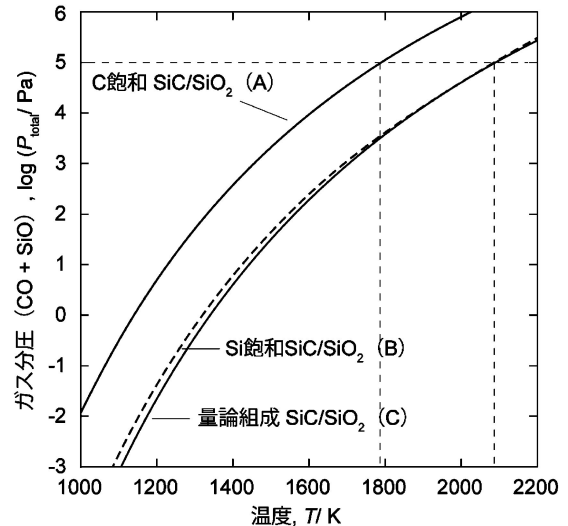


図6 SiC/SiO₂界面における生成ガス全圧(CO+SiO)の温度依存性.

存性を図6に示す. 炭素飽和SiCでの全圧は, 他の条件よりも高く, 1800 K程度でバブル形成が可能となるが, Si飽和(B点)や当量組成(C点)では2000 Kでもバブルは形成しない. CVD SiCでは1973 Kでバブル発生が認められており, SiC/SiO₂界面のSiCは炭素飽和状態であることが示唆される. 従って, 高温では, COの外方拡散が律速段階になっている可能性がある⁽²⁹⁾⁽³¹⁾. 従来, SiCのパッシブ酸化は, 酸素の内方拡散が律速であると考えられてきたが, 今後, SiC/SiO₂界面を詳細に調べ, SiCの本来の酸化機構を明らかにする必要がある.

3. SiCのアクティブ酸化

高温・低酸素分圧の雰囲気では, SiCの酸化は式(2)の反応でアクティブ酸化により, SiCは著しく損耗する. 酸化温度1873 KにおけるCVD SiCの質量変化とP_{O₂}の関係を図7に示す⁽¹⁰⁾⁽³²⁾. 酸化時間の増加にとまらぬ, P_{O₂}を段階的に上昇させると, 質量減少が顕著になり, 160 Paではわずかな質量増加(パッシブ酸化)に転ずる. アクティブ酸化速度は酸化時間に対して一定であり, P_{O₂}に対しては直線的に増加する. また, 酸化速度はV^{1/2}(ガス流量)に比例する⁽³²⁾. これらより, SiCのアクティブ酸化の律速過程は, ガス境界層中での物質移動である. 1873 Kでは, アクティブ酸化からパッシブ酸化への転移する酸素分圧は約150 Paであり, これは図5でSiO₂が安定に存在するP_{O₂}, (式(1)求められる平衡P_{O₂}, 10⁻¹⁰ Pa)よりも8桁も高い.

Si基セラミックスのアクティブ-パッシブ転移の解析には, 一般にワグナーモデルが適用されることが多い⁽³³⁾. Siのアクティブ酸化反応は式(11)で表される.

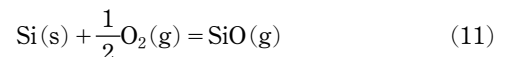


図8に示すように, Si表面近傍には厚さδのガス境界層が

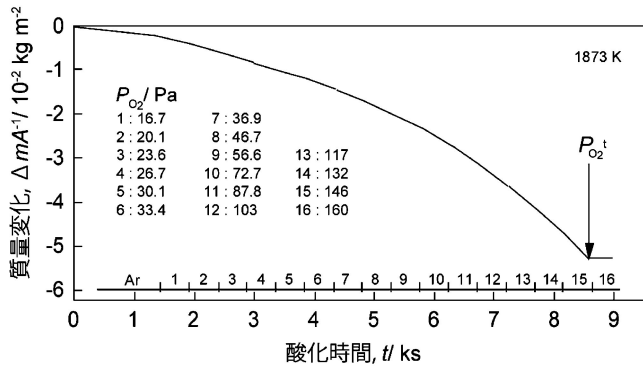


図7 SiCのAr-O₂中での酸素分圧と質量変化の関係。

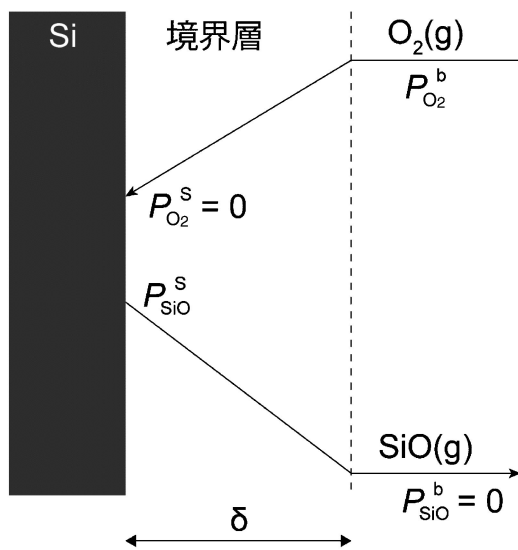


図8 アクティブ-パッシブ転移のWagnerモデルの概略図。

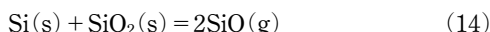
存在し、外界のガス流中(bulk gas)の酸素分圧を $P_{O_2}^b$ 、Si表面のSiO分圧を P_{SiO}^s とすると、ガス境界層中のO₂およびSiOガスの流束(J_{O_2} および J_{SiO})は、定常状態では $J_{SiO} = -2J_{O_2}$ であることから、Fickの第一法則より式(12)が成立する。

$$\frac{2D_{O_2}P_{O_2}^b}{\delta_{O_2}RT} = \frac{2D_{SiO}P_{SiO}^s}{\delta_{SiO}RT} \quad (12)$$

D_{O_2} と D_{SiO} はO₂およびSiOガスの拡散係数、 R は気体定数、 T は温度である。ここで、 $\frac{\delta_{O_2}}{\delta_{SiO}} \approx \left(\frac{D_{SiO}}{D_{O_2}}\right)^{\frac{1}{2}}$ と近似できるので、 $P_{O_2}^b$ は式(13)になる。

$$P_{O_2}^b = \frac{1}{2} \left(\frac{D_{SiO}}{D_{O_2}}\right)^{\frac{1}{2}} P_{SiO}^s \quad (13)$$

ここで、 D_{SiO}/D_{O_2} は0.8と仮定できる⁽³⁴⁾。Si表面でのSiO分圧(P_{SiO}^s)が式(14)の平衡分圧に達すればSiO₂膜が安定に存在でき、Si表面ではアクティブ酸化からパッシブ酸化に転移する。



従って、式(14)のSiOの平衡分圧を P_{SiO}^s とすると、アクテ

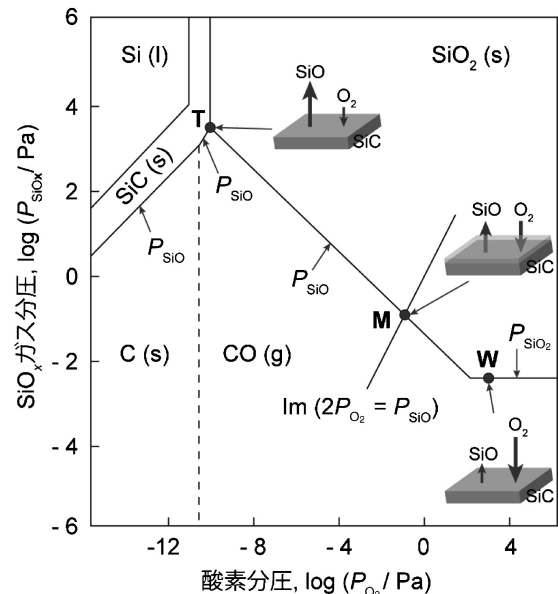


図9 1873 KにおけるSi-C-O系のVolatility図。

ィブ-パッシブ転移が起こる外界のO₂分圧($P_{O_2}^b$)は式(15)より与えられる。

$$P_{O_2}^b = \frac{1}{2} \left(\frac{D_{SiO}}{D_{O_2}}\right)^{\frac{1}{2}} P_{SiO}^{eq} \quad (15)$$

SiCの場合、上記のSiでの式(14)を式(8)-(10)のいずれかを適用することにより、アクティブ-パッシブ転移のO₂分圧($P_{O_2}^b$)を同様に求めることができる⁽³⁴⁾⁽³⁵⁾。例えば、1873 Kでは $P_{O_2}^b$ の実験値が160 Paであるのに対し、式(10)を用いてワグナーモデルから計算した $P_{O_2}^b$ は約1000 Paであり、実験値と約1桁程度の差である。

$P_{O_2}^b$ はVolatility図を用いた解析が試みられている⁽³⁶⁾⁽³⁷⁾。1873 KでのSi-C-O系のVolatility図を図9に示す⁽³⁷⁾。Volatility図は、最も蒸気圧の高いガス種(この系の場合にはほとんどの条件でSiO(g))と P_{O_2} の関係を示したもので、図中にはそれぞれの条件で安定に存在する固相種も示してある。SiCは、 $\log(P_{O_2}/Pa)$ が-9.5以下で安定に存在し、それ以上で安定な固相種はSiO₂(s)である。この領域で最も高い蒸気圧を有するガス種はSiOであり、SiC(s)/SiO₂(s)が共存する $\log(P_{O_2}/Pa) = -9.63$ で P_{SiO} は最大値 $\log(P_{SiO}^{max}/Pa) = 3.20$ になる。しかし、その時の $\log(P_{O_2}/Pa)$ は-9.63である。SiOを生成するためのO₂をSiC表面に供給できないため、図中のT点を実現することはできない。ワグナーモデルでは、 P_{O_2} がVolatility図中のほぼT点での P_{SiO} ($P_{O_2} = P_{SiO}$)になるとき、すなわち、 P_{O_2} が図中のW点でアクティブ-パッシブ転移が起こると予測する。これに対して、実際のSiCのアクティブ酸化では、SiOガスは外界からのO₂とSiCとの酸化反応によって生じるため、 $2P_{O_2} \geq P_{SiO}$ の関係を常に満足しなければならない(図中のIm線より高 P_{O_2} 側)。ここで、SiCをIm線の条件(M点)に保持すると、SiC表面近傍では、ほぼ飽和蒸気圧のSiOガスが存在する。このSiOガスは外界から拡散してきたO₂と反応し、図9中に示すようにSiO₂(s)霧(SiO₂ smoke)が発生する⁽³⁶⁾⁽³⁸⁾。SiO₂ smokeが

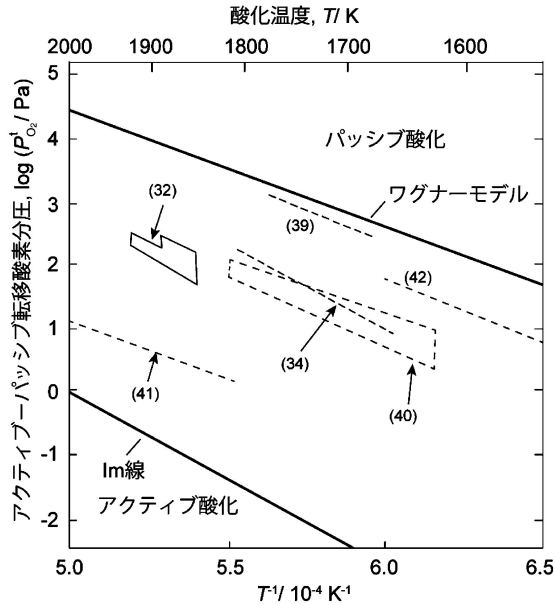
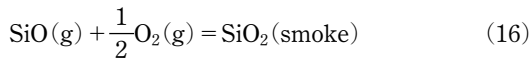


図10 SiCのアクティブ-パッシブ転移酸素分圧(P'_{O_2})の温度依存性.

SiC表面を覆うとパッシブ酸化と同様な状態になることから、Volatility図では SiO_2 smokeが発生する P_{O_2} (Im線上のM点)でアクティブ-パッシブ転移が起こると予想する。



ワグナーモデルの計算値はアクティブ-パッシブ転移の起こる最大の P'_{O_2} 、 SiO_2 smokeが発生するIm線上のM点を最低の P_{O_2} とみなすことができる。これまで報告されている P'_{O_2} を図10にまとめて示す(32)(34)(39)-(42)。SiCの P_{O_2} 値は、ワグナーモデルの計算値とIm線から予想される値の間にある。

アクティブ酸化はSiCの高温・低酸素分圧下での使用限界を決定することから、SiCのアクティブ酸化を防ぐ添加物があれば有効であるが、不純物を多く含むSiC焼結体と高純度なCVD SiCの P_{O_2} にはほとんど差がない。これまで、SiCのアクティブ酸化を抑える添加物の報告例はないが、ホウ素や幾つかのホウ化合物と添加して、ホウケイ酸を生成させ、SiCのパッシブ酸化を促進することによってアクティブ酸化を抑えることが試みられている。しかし、ホウ化合物を添加すると、SiC表面の酸化皮膜の粘性が低下し、バブルが発生しやすくなるなどの問題点が生じる。

SiCと ZrB_2 を複合化することで、SiCがアクティブ酸化となる条件下でも、保護膜を形成(パッシブ化)できる(43)。SiCは常圧では融点を持たず、高温で昇華分解する。しかし、共晶反応を用いることで、SiC基コンポジットを熔融法により作製することができる(44)。図11にアーク溶解法により作製したSiC- ZrB_2 共晶コンポジット(40 ZrB_2 -60SiC mol%)の微細組織を示す。白色部が ZrB_2 で、黒色部がSiCであり、迷路状組織を持つ。図12に、このSiC- ZrB_2 コンポジットの1773 K、全圧1.33 kPa、 $P_{O_2} = 13.3$ Paでの表面組

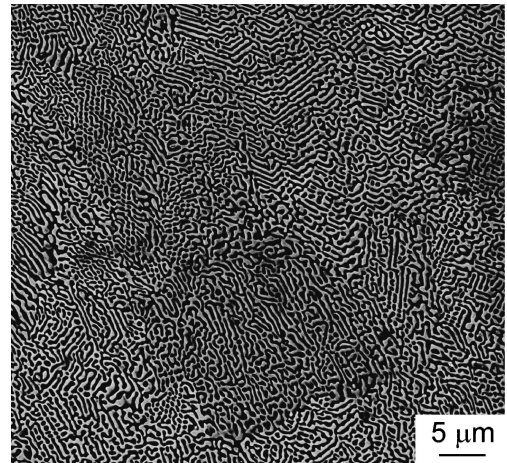


図11 熔融凝固により作製した ZrB_2 -SiC共晶コンポジットの微細組織(40 ZrB_2 -60SiC mol%)。

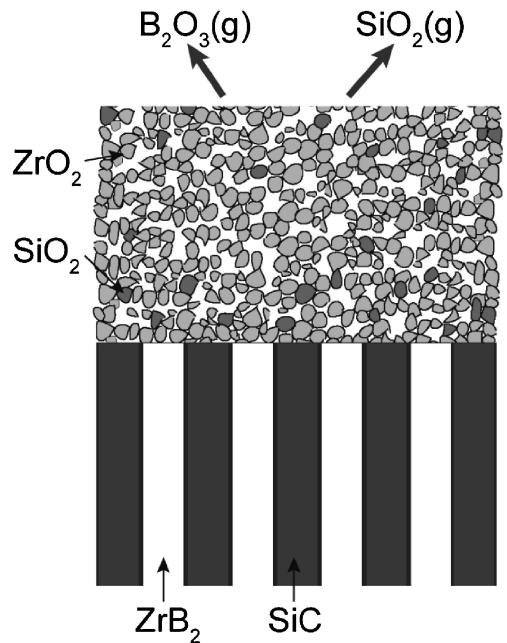


図12 ZrB_2 -SiC共晶コンポジット表面に形成される保護膜の模式図。

織変化の模式図を示す。SiCはアクティブ酸化により急速に損耗するが、SiC- ZrB_2 コンポジットでは B_2O_3 および一部 SiO_2 は蒸発するものの、 ZrO_2 が表面に残り、SiC表面を被覆するため SiO_2 も表面に存在する(45)。このように、SiC自体の P_{O_2} を添加物等によって低下させることは困難であるが、コンポジットにし、表面に SiO_2 よりも安定な ZrO_2 などが取り残されるようにすることによって、アクティブ酸化の進行を抑えることができる。

4. おわりに

SiCは焼結体、CVD材、単結晶材など種々の製法で作られ、発熱体、ダイス、工具などのバルク体、研磨材などの粉

体, さらに, 半導体デバイスやウエハー用の板材, スペースシャトル外壁や核燃料被覆などのコーティング材など形態も多種多様である. いずれの用途でも耐酸化性はSiCに求められる重要な特性であることから, 実際の複雑な環境下での酸化挙動を予測するためには, 酸化の機構についての基礎的な理解が不可欠である. 従来, SiCの酸化は酸素の内方拡散が律速段階であるとの考えが一般的であったが, 高温ではCOの外方拡散の可能性もあり, 今後の詳細な研究が必要である. バブル発生の解析はパッシブ酸化の機構を理解するとともに, 高温でのSiCの使用限界を知るためにも重要である.

SiCのアクティブ酸化は, スペースシャトルのコーティングや, SiC発熱体の低酸素分圧雰囲気下での使用限界になる. これまで, 種々の解析が行われてきたが, SiCのアクティブ酸化を抑える良好な方法は見出されていない. SiC-ZrB₂などの複合材料によるSiC表面のZrO₂など他の安定な酸化物による被覆は有望である.

SiCをさらに広範囲で過酷な環境下で使用するためには, 酸化のより詳細な機構を明らかにする必要がある.

文 献

- (1) N. S. Jacobson: J. Am. Ceram. Soc., **76**(1993), 3-28.
- (2) 後藤 孝: SiC系セラミックス新材料, (2001), 1.9章.
- (3) J. Adler: Int. J. Appl. Ceram. Technol., **2**(2005), 429-439.
- (4) P. Friedrichs: Phys. Stat. Sol. (b), **245**(2008), 1232-1238.
- (5) Y. Katoh, L. L. Snead, D. H. Henager Jr., A. Hasegawa, A. Koyama, B. Riccardi and H. Hegeman: J. Nucl. Mater., **367-370**(2007), 659-671.
- (6) T. Hinoki, Y. Katoh, L. L. Snead, H. Jung, K. Ozawa, H. Katsui, Z. Zhong, S. Kondo, Y. P. C. Shih, C. M. Parish, R. A. Meisner and A. Hasegawa: Mater. Trans., **54**(2013), 472-476.
- (7) H. Katsui, A. Hasegawa, Y. Katoh, Y. Hatano, T. Tanaka, S. Nogami, T. Hinoki and T. Shikama: Fusion Sci. Technol., **60**(2011), 288-291.
- (8) H. Katsui, Y. Katoh, A. Hasegawa, M. Shimada, Y. Hatano, T. Hinoki, S. Nogami, T. Tanaka, S. Nagata and T. Shikama: J. Nucl. Mater., in press, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.12.021>.
- (9) K. L. Luthra: J. Am. Ceram. Soc., **74**(1991), 1095-1103.
- (10) T. Goto: Corr. Eng., **48**(1999), 128-134.
- (11) T. Goto, H. Homma, T. Hirai, T. Narushima and Y. Iguchi: High Temperature Corrosion and Materials Chemistry (ed. by P. Y. Hou, M. J. McNallan, R. Oltra, E. J. Opila and D. A. Shores., Electrochem. Soc.) (1998), 395.
- (12) C. D. Fung and J. J. Kopanski: Appl. Phys. Lett., **45**(1984), 757-759.
- (13) J. A. Costello and R. E. Tressler: J. Am. Ceram. Soc., **69**(1986), 674-681.
- (14) G. H. Schiroky: Ad. Ceram. Mater., **2**(1987), 137-141.
- (15) T. Narushima, T. Goto and T. Hirai: J. Am. Ceram. Soc., **72**(1989), 1386-1390.
- (16) T. Narushima, T. Goto, Y. Iguchi and T. Hirai: J. Am. Ceram. Soc., **73**(1990), 3580-3584.
- (17) Z. Zheng, R. E. Tressler and K. E. Spear: J. Electrochem. Soc., **137**(1990), 854-858.
- (18) T. Goto and H. Homma: J. Eur. Ceram. Soc., **22**(2002), 2749-2756.
- (19) Z. Zheng, R. E. Tressler and K. E. Spear: J. Electrochem. Soc., **137**(1990), 2812-2816.

- (20) L. U. J. T. Ogbuji and E. J. Opila: J. Electrochem. Soc., **142**(1995), 925-930.
- (21) K. Muehlenbachs and H. A. Shaeffer: Can. Mineral, **15**(1977), 179-184.
- (22) F. J. Norton: Nature, **191**(1961), 701.
- (23) T. Narushima, T. Goto, T. Hirai and Y. Iguchi: Mater. Trans., JIM, **38**(1997), 821-835.
- (24) T. Narushima, R. Y. Lin, Y. Iguchi and T. Hirai: J. Am. Ceram. Soc., **76**(1993), 1047-1051.
- (25) H. Du, R. E. Tressler, K. E. Spear and C. G. Pantano: J. Electrochem. Soc., **136**(1989), 1527-1535.
- (26) D. J. Choi, D. B. Fischbach and W. D. Scott: J. Am. Ceram. Soc., **72**(1989), 1118-1123.
- (27) B. E. Deal and A. S. Grove: J. Appl. Phys., **36**(1965), 3770-3778.
- (28) T. Narushima, T. Goto, Y. Yokoyama, J. Hagiwara, Y. Iguchi and T. Hirai: J. Am. Ceram. Soc., **77**(1994), 2369-2375.
- (29) T. Goto: Development in high-temperature corrosion and protection of material, (ed. by W. Gao and Z. Li, Woodhead Publishing in Materials) (2008), 433-455.
- (30) E. A. Gulbransen and S. A. Jansson: Oxid. Met., **4**(1972), 181-201.
- (31) 小熊みゆき, 且井宏和, 塗 裕, 後藤 孝: 第51回セラミックス基礎科学討論会予稿集, (2013), 133.
- (32) T. Narushima, T. Goto, Y. Iguchi and T. Hirai: J. Am. Ceram. Soc., **74**(1991), 2583-2586.
- (33) C. Wagner: J. Appl. Phys., **29**(1958), 1295-1297.
- (34) J. W. Hinze and H. C. Graham: J. Electrochem. Soc., **123**(1976), 1066-1073.
- (35) S.C. Singhal: Ceram. Int., **2**(1976), 123-130.
- (36) A. H. Heuer and V. L. K. Lou: J. Am. Ceram. Soc., **73**(1990), 2785-3128.
- (37) T. Narushima, T. Goto, Y. Yokoyama, Y. Iguchi and T. Hirai: J. Am. Ceram. Soc., **76**(1993), 2521-2524.
- (38) E. T. Turkdogan, P. Grieveson, L. S. Darken: J. Phys. Chem., **67**(1963), 1647-1654.
- (39) M. Balat, G. Flamant, G. Male and G. Pichelin: J. Mater. Sci., **27**(1992), 697-703.
- (40) W. L. Vaughn and H. G. Maahs: J. Am. Ceram. Soc., **73**(1990), 1540-1543.
- (41) D. E. Rosner and H. D. Allendorf: J. Phys. Chem., **74**(1970), 1829-1839.
- (42) E. A. Gulbransen, K. F. Andrew and F. A. Brassart: J. Electrochem. Soc., **113**(1966), 1311-1314.
- (43) W. G. Fahrenholtz: J. Am. Ceram. Soc., **90**(2007), 143-148.
- (44) R. Tu, H. Hirayama and T. Goto: J. Ceram. Soc. Jpn., **116**(2008), 431-435.
- (45) R. Tu, H. Hirayama and T. Goto: Key Eng. Mater., **403**(2008), 217-220.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

後藤 孝
 1977年 東北大学大学院工学研究科修士課程修了
 1998年 東北大学教授(～現在)
 専門分野: 無機工業材料, 高温材料化学
 ◎セラミックス材料の創製, 高温特性の評価解析に従事. CVD や SPS 焼結を用いた新規機能性セラミックス材料の創製を中心に活動.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★



後藤 孝



且井宏和