

令和 3 年 6 月 22 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2020

課題番号：17K06835

研究課題名(和文)医療用ジルコニウムの腐食メカニズム解明と飛躍的な耐食性向上を実現する処理法の開発

研究課題名(英文)Elucidation of the corrosion mechanism of zirconium for medical applications and development of a surface treatment that realizes drastic improvement of corrosion resistance

研究代表者

堤 祐介 (TSUTSUMI, Yusuke)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・構造材料研究拠点・主席研究員

研究者番号：60447498

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：Zrは優れた耐食性を示すが、生体内のように塩化物イオンが存在する環境では局部腐食の感受性を示すため、医療用への応用にはこの問題の解決が重要である。Zrの局部腐食発生についての知見はこれまでにほとんど得られていないことから、本課題では、Zrの塩化物イオンが存在する環境での腐食機構の解明、およびZrの耐食性向上のための表面処理技術の開発を目的とした研究を実施した。この結果、Zr中の不純物元素によって形成する介在物を起点として局部腐食が誘発されること、この致命的な介在物形成にはSn、Si、O、Cなどが複雑に関与することを解明した。さらに、この介在物を効率的に除去する電気化学的の表面処理法に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

医療用金属材料としてのZrの適用にあたり最大の懸念事項であった耐食性の問題について、当初は知見不足の状況であったが、本課題の推進により、その機構解明に大きく近づいた。これは、Zrの合金成分やその熱履歴から耐食性の予測を可能とし、新規合金開発の加速につながる。さらに、本課題はZrの耐食性改善の効率的な表面処理法の開発に成功している。医療デバイスとして生体内で使用長期においても生体安全性が担保されることを意味する。Zrが塩化物イオンを含む厳しい環境化でも実用可能になることで、医療材料だけでなく、一般工業材料への用途拡大が期待される。

研究成果の概要(英文)：Zr has excellent corrosion resistance, however, Zr is susceptible to localized corrosion in the presence of chloride ions such as living body environment. Therefore, it is important to solve this problem for medical applications. As there has been little study on the mechanism of localized corrosion of Zr in the presence of chloride ions, the present study was focused on the elucidation of the corrosion mechanism of Zr in the presence of chloride ions and the development of surface treatment techniques to improve the corrosion resistance of Zr. As a result, it was found that localized corrosion was induced by specific inclusions formed by impurity elements. Sn, Si, O, and C were intricately involved in the formation of these critical inclusions. Furthermore, an electrochemical surface treatment method was successfully developed to efficiently remove these inclusions.

研究分野：金属工学、腐食電気化学、生体材料学

キーワード：生体材料 表面・界面特性 ジルコニウム 腐食 防食 耐食性 表面処理

1. 研究開始当初の背景

整形外科や歯科用において使用される医療用金属材料として、純 Ti や Ti 合金が主に用いられている。これは Ti が機械的性質や耐食性に優れ、毒性も低く、さらに生体骨と容易に結合する特異的に由来する、優れた硬組織適合性を示すためである。一方、近年では医療技術の進歩に伴い高度化・複雑化する治療に対応するため、埋入部位や使用環境に応じて最適な特性を発揮する新たな合金の開発が積極的に進められている。

Zr は Ti と同族の元素であり、Ti に類似した諸性質を示す。一方、磁化率は Ti の約半分であり核磁気共鳴画像 (MRI) 診断に適していること、表面酸化処理により耐摩耗性が大幅に向上すること、Ti とは異なり生体骨との早期な癒着が起こりにくいことなど、Zr は特定の医療デバイスにおいて Ti より有利な特性を示すため、新規材料としての応用が期待されている。国内では 2008 年に Zr 合金製の人工膝関節が初めて認可を受け臨床応用が開始され、現在では人工股関節にも用いられており、その用途が拡大している。

Zr と Ti の工業利用が可能となったのはほぼ同時であり、Zr は主に化学プラントや原子炉構造材や燃料の被覆材として使用されてきた。これは特異的な中性子透過性を示すことに加え、高温環境における酸やアルカリに対して Ti より優れた耐食性を示すためである。金属材料の腐食挙動は曝される環境により大きく変化するため、耐食性を正當に評価するためには使用環境を適切に再現しなければならない。このため、Zr の耐食性についてのこれまでの報告は、上記のような特殊環境での実用を前提した環境のものがほとんどである。しかしながら、Zr は Ti とは異なり、塩化物イオンに対する腐食への感受性のある程度を示し、局部腐食を生じることがあるため、塩化物イオンを含有する環境での使用には注意を払わなくてはならない。塩化物イオンにより耐食性が損なわれるという Zr の短所は以前より認識されながら、現在においてもその機構についてはほとんど未解明となっている。原子炉材料としての Zr においては、軽水炉内への塩化物イオンの徹底的な排除すること、すなわち、材料側ではなく環境側のコントロールが有効な対処法とされてきた。ところが、生体内には 0.8% 程度の塩分が含まれており、体内埋入型の医療用デバイスにとって、塩化物イオンとの接触を避けることはできない。したがって、医療分野への Zr の応用においては、長期耐久性および生体安全性の観点から、塩化物イオンによる局部腐食発生のメカニズムを解明することは急務である。

研究代表者はステンレス鋼の局部腐食に関する研究に従事した経験を有しており、医療用途としても Zr は有益な諸特性を有しているが、塩化物による腐食がボトルネックとなっている現状を鑑み、これを改善するための研究に着想した。本申請課題の前段階に位置づけられる研究 (H21-23, 科研費若手(B), 21700486) (H25-28, 科研費若手(A), 25709064) において、Zr の耐食性が合金化により大幅に変化すること、Zr の塩化物イオンによる腐食はごく微量の不純物元素からなる介在物の影響を受けていること、この介在物が表面に露出する頻度は 100 cm^2 あたり 1 回以下と非常に低いこと、さらに、介在物のない Zr では局部腐食は生じず、本来は Ti と同等のポテンシャルを有していることを明らかにしてきた。本課題はこれらの研究の集大成として位置づけた。

2. 研究の目的

本申請課題では、次の項目を研究目的とした。

- (1) Zr の精錬プロセスにおいて導入される不純物元素から構成される介在物について、表面に露出する頻度、サイズ、および分布を表面分析や顕微鏡観察により明らかにする
- (2) 測定領域を数十 μm 程度にまで限定した特別な腐食計測システムにより、(1)で検討した欠陥のみが露出した条件で評価を行い、耐食性への影響を検討する
- (3) 各欠陥の有無による耐食性への影響を比較し、局部腐食発生に決定的な因子を特定する
- (4) (3)で特定した欠陥因子を表面から適切に除去するための熱処理や表面処理を開発する

3. 研究の方法

(1) 試料

試料には市販の純 Zr (>99.2%) の板材を用いた。また、不純物として微量の Sn、Fe、Hf、O、N、C を意図的に導入した合金を作製した。各金属元素および ZrO_2 、 ZrN 、 ZrC を市販の高純 Zr クリスタルバーとともにアーク溶解し、棒形状の鋳型上で冷却した。この棒材を石英ガラス管に真空封入し、溶体化処理後氷水中急冷 (STQ) 処理、および焼鈍 (STA) 処理を施した。試料表面は SiC 耐水研磨紙を用いて #800 まで湿式研磨を行った。表面観察用の試料は、さらにコロイダルシリカで研磨し、鏡面仕上げとした。アセトン中で 2 回、イソプロパノール中で 1 回、各 10 min 超音波洗浄し、不働態皮膜安定化のため室温で超純水中に 24 h 浸漬した。

(2) 耐食性評価

表面処理を施した試料の生体内における耐食性を評価するため、 37°C の生理食塩水 (0.9 mass% NaCl 水溶液) 中で動電位アノード分極試験を行った。電位掃引速度は 1 mV s^{-1} とし、対極を白金、参照電極を飽和カロメル電極とした。腐食電位近傍から掃引を開始し、孔食の発生

に伴う電流値の上昇を確認後、電流密度が約 10 mA cm^{-2} に達した時点で測定を終了した。得られた分極曲線より、孔食電位 (E_{pit}) の値を決定した。試験は標準の試料ホルダ (試験面直径 6.7 mm) を用いた通常の測定のほか、微小領域 (試験面 $200 \mu\text{m}$ 四方) での測定も実施した。SEM およびレーザー顕微鏡を用いて事前に測定領域を決定し、その周囲を絶縁塗料で被覆することで、任意に設定した範囲のみが試験溶液と接触する構造手法を採用した。上記の試験は、研究協力者の所属機関である東北大学工学部において実施した。

(3) 表面処理方法の検討

表面処理としてアノードとカソードの分極サイクルを繰り返し行い、溶解反応誘発による介在物の除去と再不働態化を試みた。溶液には腐食性である $10\text{mass}\%\text{FeCl}_3$ 水溶液、リン酸緩衝生理食塩水 (PBS)、または既定の 3 倍の濃度の PBS を用い、室温で動電位または定電流と定電位の組み合わせの条件で通電した。表面処理を施した試料は、生体内における耐食性を評価するため、 37°C の生理食塩水 ($0.9\text{mass}\%\text{NaCl}$ 水溶液) 中でアノード分極試験を行った。対極に白金、参照電極に飽和カロメル電極を用い、電位掃引速度は 1 mV s^{-1} とした。また、表面処理後の表面形態を光学顕微鏡および 3D レーザー顕微鏡で観察した。

4. 研究成果

(1) Zr の局部腐食を誘発する因子

市販の Zr 板材に対し、通常領域でのアノード分極試験では、平均 1.1 V で数 100 mV の程度のみばらつきのある孔食電位を示したが、微小領域の試験では、約 2.0 V でばらつきのない結果を示した。顕微鏡観察より、Zr 試料表面には最大で $20 \mu\text{m}$ 程度のさまざまな大きさの介在物が多数露出しており、EDS 分析により、これらの介在物は Fe を約 10% 含むことがわかった。アノード分極試験前後の顕微鏡観察より、孔食発生サイトは大型の介在物ではなく、直径 $1 \mu\text{m}$ 未満のごく小さな介在物を起点として発生していたことが判明した (図 1)。このことから、Fe を含む大型の介在物は孔食発生と無関係であることがわかった。一方、表面に介在物の存在しない Zr スパッタコーティングを行った比較材では、 3 V まで分極を行っても孔食が起こらなかった。すなわち、Zr の局部腐食に対する感受性は本来十分に低いが、不純物元素が原因となり、塩化物イオンによる局部腐食の感受性を示すため、耐食性が低下することが明らかとなった。

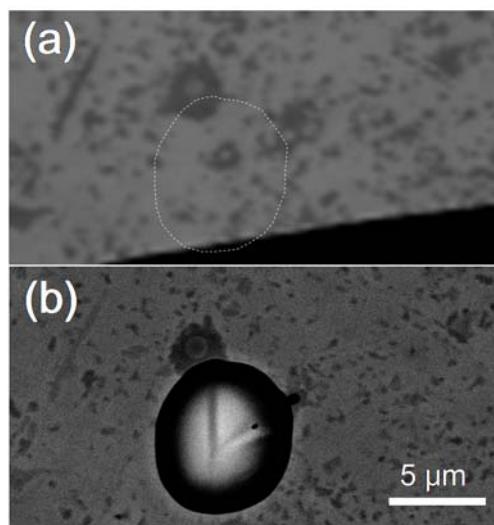


図 1 分極試験前後の顕微鏡観察写真
(a)試験前の LM 像、(b)試験後の SEM BSE 像

次に、不純物元素による Zr の耐食性への影響を精査するため、不純物金属元素として Sn、Fe、Hf、O、C、N を添加した試料を用いて耐食性評価を行った。3 種の金属元素を添加した Zr 合金 (Zr-0.5Sn-0.5Fe-0.5Hf) の孔食電位は純 Zr より低下した。このため、これらの元素が Zr の局部腐食を誘発する介在物の形成を促進することが示された (図 2)。次に、この合金にさらに O、C、N の計元素のいずれかを添加した試料を作製し、同様に耐食性評価を実施したところ、O と N を添加した合金では孔食電位は上昇し、純 Zr を上回る耐食性を示した。一方、Zr-0.5Sn-0.5Fe-0.5Hf) にさらに 0.5% の O と C を同時に添加した試料の分極曲線は、複数回の測定においてもばらつきを示さず、約 800 mV のほぼ決まった電位で孔食発生する特異的な腐食挙動を示した。この挙動は Sn、Fe、Hf を添加せず O と C のみを添加した Zr-0.5O-0.5C 合金においても確認された。孔食発生後ただちに分極を停止した試料の孔周辺には、比較的高濃度の C が検出された。これらの結果から、Zr の孔食発生を誘発する介在物が形成する過程には特定の金属元素だけでなく、O や C の軽元素系の不純物も重要な因子として関わっていることが示唆された。

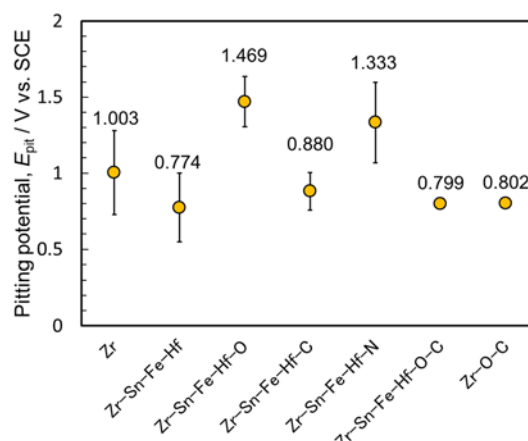


図 2 不純物を導入した Zr 試料の孔食電位の比較

(2) Zr の耐食性を飛躍的に改善する表面処理法の開発

さまざまな電圧/電流印加条件および溶液条件で表面処理を行い、耐食性への影響を評価した。局部腐食を誘起した直後に腐食反応を停止させた試料表面において、深さ $10 \mu\text{m}$ 程度の多数の浅い窪みが試料全面にわたって分布していることが確認された (図 3)。この窪みは、表面処理中のアノード分極中に介在物およびその周囲の金属素地がわずかに溶解し、除去された結果生じたものであり、1 回のアノード分極とカソード分極のサイクルで形成したのち完全に再不

働態化され、次のサイクルでは異なる場所の介在物上で形成していたことが示唆された。この結果、複数回の分極サイクルを繰り返すと、試料全面の介在物のうち、局部腐食を誘発しやすいものから順に除去されたことが想定される。また、生じた窪みが浅い形状であったことから、アノード分極で生じた局部腐食は内部まで進行せず、介在物とわずかな周囲の金属素地のみが溶解したと考えられる。意図的な局部腐食の誘発と直ちに再不働態化を完了させるための通電条件、溶液の選択を比較検討した結果、最適な条件にて処理を施した Zr 試料の分極曲線は、未処理の Zr とは大きく異なり、孔食電位が大幅に上昇することが確認された (図 4)。表面処理を施した試料の孔食電位は平均 2191 mV であり、未処理試料の孔食電位である平均 897 mV と比較して大幅に上昇するとともに、ばらつきも低減した。以上より、本表面処理は医療用金属材料への Zr の適用において課題であった、塩化物イオンによる局部腐食の問題解決に有効であることが確認された。

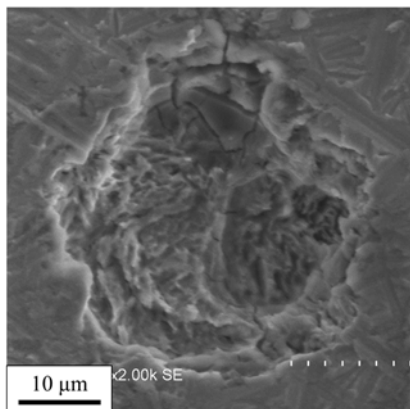


図 3 アノード/カソード分極サイクル後の Zr 表面に形成した介在物除去痕

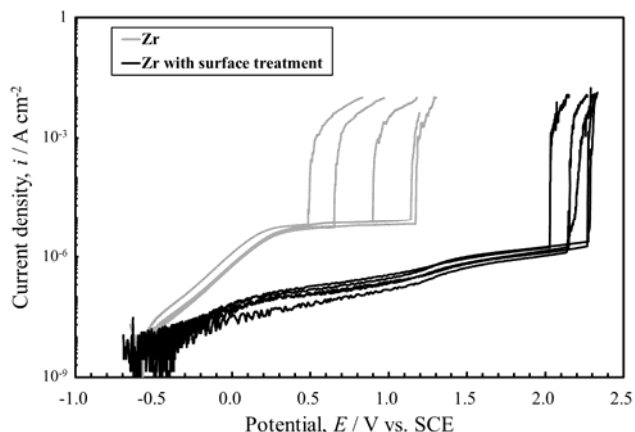


図 4 アノード/カソード分極サイクル処理による Zr の耐食性の大幅な改善(310K 生理食塩水中)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 6件）

1. 著者名 Sun Xiaohao, Liu Debao, Zhou Weiwei, Nomura Naoyuki, Doi Hisashi, Tsutsumi Yusuke, Hanawa Takao	4. 巻 187
2. 論文標題 Effects of quenching process on microstructure, mechanical properties and magnetic susceptibility in Zr 1Mo alloy fabricated by powder bed fusion process	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials & Design	6. 最初と最後の頁 108356 ~ 108356
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.matdes.2019.108356	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Ashida Maki, Morita Masahiro, Tsutsumi Yusuke, Nomura Naoyuki, Doi Hisashi, Chen Peng, Hanawa Takao	4. 巻 8
2. 論文標題 Effects of Cold Swaging on Mechanical Properties and Magnetic Susceptibility of the Zr-1Mo Alloy	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Metals	6. 最初と最後の頁 454 ~ 454
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/met8060454	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Tsutsumi Yusuke	4. 巻 67
2. 論文標題 Fundamental Electrochemical Measurement for Corrosion Study - Potentiostatic Method -	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Zairyo-to-Kankyo	6. 最初と最後の頁 97 ~ 102
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3323/jcorr.67.97	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Akimoto Teisuke, Ueno Takeshi, Tsutsumi Yusuke, Doi Hisashi, Hanawa Takao, Wakabayashi Noriyuki	4. 巻 106
2. 論文標題 Evaluation of corrosion resistance of implant-use Ti-Zr binary alloys with a range of compositions	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials	6. 最初と最後の頁 73 ~ 79
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/jbm.b.33811	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Manaka Tomoyo, Tsutsumi Yusuke, Ashida Maki, Chen Peng, Katayama Hideki, Hanawa Takao	4. 巻 62
2. 論文標題 Development of Electrochemical Surface Treatment for Improvement of Localized Corrosion Resistance of Zirconium in Chloride Environment	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 MATERIALS TRANSACTIONS	6. 最初と最後の頁 788 ~ 796
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/matertrans.C-M2021817	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Zhou Weiwei, Sun Xiaohao, Tsutsumi Yusuke, Nomura Naoyuki, Hanawa Takao	4. 巻 199
2. 論文標題 Bioinspired low-magnetic Zr alloy with high strength and ductility	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Scripta Materialia	6. 最初と最後の頁 113856 ~ 113856
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.scriptamat.2021.113856	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Manaka Tomoyo, Tsutsumi Yusuke, Ashida Maki, Chen Peng, Katayama Hideki, Hanawa Takao	4. 巻 69
2. 論文標題 Development of Electrochemical Surface Treatment for Improvement of Localized Corrosion Resistance of Zirconium in Chloride Environment	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Zairyo-to-Kankyo	6. 最初と最後の頁 307 ~ 314
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3323/jcorr.69.307	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Tsutsumi Yusuke, Muto Izumi, Nakano Shigeyuki, Tsukada Junichi, Manaka Tomoyo, Chen Peng, Ashida Maki, Sugawara Yu, Shimojo Masayuki, Hara Nobuyoshi, Katayama Hideki, Hanawa Takao	4. 巻 167
2. 論文標題 Effect of Impurity Elements on Localized Corrosion of Zirconium in Chloride Containing Environment	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of The Electrochemical Society	6. 最初と最後の頁 141507 ~ 141507
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/1945-7111/abc5d8	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Sun Xiaohao, Liu Debao, Zhou Weiwei, Nomura Naoyuki, Tsutsumi Yusuke, Hanawa Takao	4. 巻 104
2. 論文標題 Effects of process parameters on the mechanical properties of additively manufactured Zr-1Mo alloy builds	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials	6. 最初と最後の頁 103655 ~ 103655
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jmbbm.2020.103655	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 真中智世, 堤 祐介, 陳 鵬, 蘆田茉希, 埴隆夫
2. 発表標題 不純物元素がZrの局部腐食発生に及ぼす影響
3. 学会等名 第2回 日本金属学会 第7分野講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 堤 祐介
2. 発表標題 (教育講演) 硬組織代替材料
3. 学会等名 第41回日本バイオマテリアル学会大会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 真中智世, 堤 祐介, 蘆田茉希, 陳 鵬, 片山 英樹, 埴 隆夫
2. 発表標題 ジルコニウムの耐食性を向上させる新規表面処理法の開発
3. 学会等名 腐食防食学会第66回材料と環境討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 真中智世, 堤 祐介, 蘆田茉希, 陳 鵬, 埴 隆夫
2. 発表標題 ジルコニウムの局部腐食発生に及ぼす不純物元素の影響
3. 学会等名 日本金属学会2019年秋期(第165回)講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tsutsumi Y, Chen P, Ashida M, Doi H, Hanawa T
2. 発表標題 Long-term corrosion monitoring of metallic biomaterials
3. 学会等名 Finland-Japan Workshop:The next generation medical engineering in biomaterials(国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Tsutsumi Y
2. 発表標題 Evaluation of corrosion resistance of metallic biomaterials: Conventional and advanced techniques
3. 学会等名 The 13th International Workshop on Biomaterials in Interface Science(招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 堤 祐介
2. 発表標題 医療用金属材料開発における電気化学の基礎と応用
3. 学会等名 第70回日本生物工学会大会(招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Tsutsumi Y
2. 発表標題 Corrosion behavior of metallic biomaterials used in living body environment
3. 学会等名 18th Asian Pacific Corrosion Control Conference (APCCC18) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 堤 祐介
2. 発表標題 医療用金属材料の積層造形プロセスによる耐食性への影響
3. 学会等名 日本金属学会2018年春期(第162回)講演大会(招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 真中智世、堤 祐介、蘆田茉希、陳 鵬、片山英樹、埴 隆夫
2. 発表標題 新規電気化学的表面処理によるZrの耐食性向上
3. 学会等名 日本歯科理工学会令和3年度春季第77回学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 真中智世、堤 祐介、蘆田茉希、陳 鵬、片山英樹、埴 隆夫
2. 発表標題 Zrの耐食性を向上させる電気化学的表面処理法の検討
3. 学会等名 第3回 日本金属学会 第7分野講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 真中智世、堤 祐介、蘆田茉希、陳 鵬、片山英樹、埴 隆夫
2. 発表標題 電気化学的表面処理によるZrの超高耐食性化
3. 学会等名 表面技術協会第143回講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 真中智世、堤 祐介、蘆田茉希、陳 鵬、埴 隆夫
2. 発表標題 塩化物イオン環境中におけるZrの局部腐食に及ぼす軽元素不純物の影響
3. 学会等名 日本金属学会2020年秋期（第167回）講演大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 TSUTSUMI Yusuke	4. 発行年 2019年
2. 出版社 Springer Nature	5. 総ページ数 620
3. 書名 Chapter 27 Chemical Properties of Bio-medical Materials in "Novel Structured Metallic and Inorganic Materials"	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 ジルコニウムの防食処理方法、ジルコニウムの防食処理装置、並びにジルコニウムを用いた医療用機器、原子炉用機器、又は化学プラント用機器	発明者 堤 祐介	権利者 国立研究開発法人物質・材料研究機構
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-046449	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

研究概要: ジルコニウムおよびステンレス鋼の耐食性を改質する電気化学表面処理の開発
https://samurai.nims.go.jp/profiles/tsutsumi_yusuke

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	武藤 泉 (MUTO Izumi)		
研究協力者	菅原 優 (SUGAWARA Yu)		
研究協力者	真中 智世 (MANAKA Tomoyo)		
研究協力者	埴 隆夫 (HANAWA Takao)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------