

令和 3 年 5 月 24 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2020

課題番号：17K06838

研究課題名(和文)セルロースナノファイバーによる鉄錆の強化と既設鋼構造物補修用塗料への応用

研究課題名(英文) Reinforcement of Iron Rust by Cellulose nanofibers and Application for Repair paint of Deteriorated structure

研究代表者

花木 宏修 (HANAKI, KOSHU)

大阪大学・工学研究科・招へい准教授

研究者番号：20336829

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：錆が発生した既設の鋼構造物の補修、寿命延伸を目的とした新たな機能性塗料を開発した。開発した塗料は母材となる水溶性樹脂にセルロースナノファイバー(CNF)を分散させる。さらに、顔料として申請者らが研究開発してきた錆のナノ構造を制御する種々の金属イオンを添加する。CNFを用いる理由は、力学的な観点からは錆層の強化であり、化学的な観点からは錆の生成反応に必要な水、酸素の供給量の制御である。すでに錆が生成した鋼材表面に本塗料を塗布することにより、CNFを通じて供給された水や酸素、添加イオン種が鉄イオンと反応し、熱力学的に安定なゲーサイトを中心とする錆が再構築される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

CNFは優れた力学的特性を有する一方で溶剤系樹脂への分散が困難であることや吸湿性が高いことなどの問題があり、未だ構造材としての適用には課題がある。本研究では、CNF強化樹脂をバルクではなく薄膜として使用すること、吸湿性が高い問題点を逆に利用することでこれまでに存在しない新規な機能性塗料を実現した。高度成長期において建設された多くの鉄鋼インフラはすでに建設から長期間を経過し、腐食による劣化が社会的問題となっている。今後長期にわたって健全に保つための補修費用は飛躍的に増大していくことが指摘されており、本研究で開発した機能性塗料による鉄鋼インフラの寿命延伸技術はこれを解決する一助となると考える。

研究成果の概要(英文)：A new functional coating material has been developed to repair and extend the service life of existing rusted steel structures. Cellulose nanofibers (CNFs) are dispersed in a water-soluble resin and also some kinds of metallic ions are added to control nano structure of rust. The reason for using CNF is to strengthen the rust layer from a mechanical point of view, and to control the supply of water and oxygen necessary for the rust formation reaction from a chemical point of view. When this coating is applied to a steel surface that has already formed rust, the water, oxygen, and added ionic species supplied through the CNF react with the iron ions to reconstruct thermodynamically stable goethite-based rust.

研究分野：機械材料・材料力学

キーワード：鉄鋼インフラ 寿命延伸 セルロースナノファイバー 錆のナノ構造制御

1. 研究開始当初の背景

(1) 高度成長期において建設された多くの鉄鋼インフラはすでに建設から長期間を経過し、腐食による劣化が社会的問題となっている。国土交通白書では「致命的な損傷が発生するリスクが飛躍的に高まる」と警告しており、新聞紙上あるいはテレビ報道などでは、社会資本の老朽化と維持管理方法の問題点がしばしば指摘され、国民の生活の安全・安心への警告がなされている。建築から40年以上経過している鉄鋼インフラは数多く、今後長期間にわたって健全に保つための補修費用は飛躍的に増大していくことが指摘されていた。

(2) 一般に、常温、大気環境中で一般に認められる鉄鋼の主要結晶性錆の成分は、 α -FeOOH (ゲ-サイト)、 β -FeOOH (アカガナイト)、 γ -FeOOH (レピドクロサイト)の3種類のオキシ水酸化鉄と酸化鉄 Fe₃O₄ (マグネタイト)に分類される。オキシ水酸化鉄の異性体のなかでも熱力学的安定性は異なるが、 α -FeOOH が最も安定である。 α -FeOOH は緻密で密着性があり、その特性により高い耐食性を示すことが知られている。申請者らはこれまで Al や Cu の各種元素を添加した鋼材の錆層生成過程やその組成を調査し、これらの元素を添加することにより錆の組成を熱力学的に安定な α -FeOOH を主成分とする構造へ制御できることを明らかにしてきた。さらに、錆の安定化に有効なイオン種を塗膜として鋼材表面に保持し、鋼材表面に生成する錆の構造を制御する新たな発想に基づく反応性塗料を用いた新防食法を提案してきた。提案した防食法は、通常の塗膜のように鋼材を水や酸素などの自然環境から遮断するのではなく、これらを逆に利用することにより鋼材の表面に耐食性の高い錆を形成させるという特徴を有する。

(3) 錆の構造に及ぼす添加元素に関しては、耐候性鋼の添加元素として Cr, Cu, P, Ni などの影響が古くから調査されてきた。しかしながら、耐候性鋼は鋼材に直接元素を添加するため、添加する元素の種類や量に制限があることから錆の安定化までに時間がかかること、飛来塩分の多い環境では安定な錆が形成されにくいことなどの問題点がある。一方、本研究のように表面処理として鋼材の錆を制御する研究例はほとんど見られなかった。また、CNF の利用に関しても構造材として利用するための研究は数多いが、そもそも酸素や水の遮断を目的とする塗膜への適用を試みた例は数少ない状況であった。

2. 研究の目的

本研究では、経年劣化した鋼構造物の補修、寿命延伸を目的とした機能性塗料を開発する。開発する塗料は母材となる水溶性樹脂にセルロースナノファイバー(CNF)を分散させる。さらに、顔料として申請者らが研究してきた錆のナノ構造を制御する種々のイオンを添加する。CNF は大気中の酸素や水を鋼材表面に供給するための経路であり、同時に錆を成長させる培養地としての役割を担う。すでに錆が生成した鋼材表面に本樹脂を塗布することにより、CNF を通じて供給された水や酸素、添加イオン種が鉄イオンと反応し、熱力学的に安定なゲ-サイトを中心とする錆が再構築される。これにより鋼構造物の寿命延伸を図る。

(以下、本報告書においては樹脂に CNF を分散したものを CNF 分散樹脂、CNF 分散樹脂に有効イオン種を添加したものを CNF 分散機能性樹脂と記述する。)

3. 研究の方法

(1) CNF 分散樹脂の試作と力学的評価

機械攪拌によって CNF を水性樹脂中に分散させ、これを鋼材に塗布して CNF 分散樹脂を作製した。母材には一液型塗装用水性エポキシエステル樹脂および一液型塗装用水性エポキシ変性アルキド樹脂を用いた。フィルムアプリケーションにて膜厚を制御し、高温乾燥器にて硬化後に走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) による観察を実施した。

CNF 分散樹脂の弾性率は PET 薄膜を基板として用い、その両面に CNF 分散樹脂を塗布して引張試験片を作製した。試験片を引っ張る際、基板と樹脂が共に変形し、その小変形段階の応力・ひずみデータから複合則を用いて樹脂の縦弾性率を算出した。また、試験片は JIS K 6850:1999 に規定される手順に基づき引張せん断試験を実施した。

(2) CNF 分散樹脂を塗布した鋼材の腐食試験

鋼板に CNF 分散樹脂を塗布し、SAEJ2334 に規定される腐食促進試験を実施することで実際に錆が生成する過程を確認した。また、CNF の含有量や塗膜厚さは、錆の生成する鋼材と樹脂の界面近傍における水や酸素の供給量に影響を及ぼすことから、これらをパラメータとした実験を実施した。

(3) 錆の構造制御に有効な添加イオン種の選定

CNF 分散樹脂を塗布した供試材の腐食試験中に金属イオンを添加することで生成する錆の組成にどのような影響を及ぼすのか確認した。CNF 分散樹脂を塗布した鋼板に対し、SAEJ2334 に規定される腐食促進試験を実施した。試験のプロトコルにおいて、乾燥過程から湿潤過程に移行する際に供試材を3分間 1mol/L の Al₂(SO₄)₃、や NiSO₄ 溶液に浸漬させてそれぞれイオンを添加した。試験後に SEM 観察や X 線回折 (X-ray diffraction, XRD) による構造解析、電気化学的測定を実施し、添加イオンが錆の構造変化に及ぼす影響を調査した。これらの結果と、樹脂の種類

(透水性やガス透過性をパラメータとする)や CNF の添加量, 添加イオンの種類との関係を観察した。なお, 母材となる試験片には, 通常の後半に加え, すでに錆が生成した鋼板に対しても実施した。飛来塩分量の多い日本海側の海岸地帯に 3 か月間事前に大気暴露した試験片を準備した。本試験片を実際の施工を想定した 3 種ケレンにより表面の浮き錆や汚れを落とした後に CNF 分散樹脂を塗布し, SAEJ2334 に規定される腐食促進試験を実施した。

(4) CNF 分散機能性樹脂の試作と腐食試験

CNF 分散機能性樹脂を試作した。本樹脂は機械攪拌によって CNF を水性樹脂中に分散させ, そこに有効イオン種を含む金属塩を添加している。CNF 添加量はこれまでの知見に基づき 5wt.% および 10wt.% とした。有効イオン種は Al および Ni とした。なお, 硫酸塩を樹脂中に直接添加した場合, イオン種によっては試作途中で樹脂の粘度が急激に増加したことから, 使用する樹脂の選定及び pH のコントロールにより課題を解決した。SAEJ2334 に規定される腐食促進試験により添加イオン種が錆の構造変化に及ぼす影響を調査した。

水性樹脂以外にも母材として硬化タイミングを制御できる光硬化樹脂の適用を検討した。すでに錆が発生した鋼材に対して本機能性樹脂を使用する際, 錆層へ樹脂が十分に浸透し, その後硬化開始することが効果的であると考えられる。そこで, 紫外線照射により硬化タイミングを制御できる光硬化樹脂の適用を検討した。複数種の樹脂, 硬化開始剤, 線源を入手し, 硬化特性や硬化後の硬度を測定した。

(5) 第一原理計算による防食メカニズムの検討

本研究では, 金属イオンの添加により錆の構造を制御する。これらのメカニズムを明らかにし, より効果的なイオン種を選定するため第一原理計算による検討を実施した。計算には平面波基底密度汎関数法パッケージ Vienna Ab-initio Simulation Package (以下 VASP と記述する) Ver.5.4.2 を使用した。原子の初期モデルは Crystallography Open Database に収録される α -FeOOH, γ -FeOOH, Fe_3O_4 モデルを使用した。これらのモデルに対し, 構造中の 3 個あるいは 2 個の Fe 原子を Al や Ni と置換し, 緩和計算により構造の安定性を調査した。

4. 研究成果

(1) CNF 分散樹脂の試作と力学的評価

樹脂中において CNF は三次元ネットワーク構造で均一に分散していることが確認できた。一例として, CNF 添加量 5wt.% における SEM による表面観察結果を示す。CNF 添加量 10 wt.% 以上では, 添加量の増加に伴い CNF が凝集する傾向が見られたが, 最大添加量の 20 wt.% においても大部分の CNF の直径が 500 nm 以下となることが確認できた。

CNF 分散樹脂の縦弾性率を算出した結果, CNF 添加量の増加に伴う樹脂の縦弾性率の向上が確認できた。また, JIS K 5600 に規定した方法によって CNF 分散樹脂のせん断強さを測定した。結果を図 2 に示す。CNF 分散樹脂では, CNF の三次元ネットワークにより応力集中が緩和され, き裂の発生と進展を妨げる効果が発揮されることから, 最大強度並びに塑性が共に向上する効果が確認できた。しかしながら, CNF を 20 wt.% 添加した場合は, 試料-基板界面の接着性が悪化し, 破断は試料内破断から界面破断に変化した。

さらに, 高湿度条件における力学的特性の変化を調査した。その結果, CNF の添加量が 2.5 wt.% 及び 5 wt.% の試料では, 湿度の影響は見られなかった。一方, 10 wt.% 及び 20 wt.% の CNF を添加した場合, 湿度による強度の低下が著しいことが分かった。

図 3 に破面観察結果の一例を示す。引張により, CNF の引き抜きが発生している様子が確認できた。添加した CNF は樹脂母材の内部に 3 次元のネットワーク構造を形成し, 局所的な応力集中を解消することにより, 樹脂を強化したと考えられる。

(2) CNF 分散樹脂を塗布した鋼材の腐食挙動

CNF 分散樹脂を塗布した鋼材に対し, 30cycle まで腐食促進試験を実施した際の表面観察結果の一例を図 4 に示す。なお, CNF を添加したすべての条件において, 腐食試験のサイクル数の増加に伴い錆が発生, 成長していく様子が確認できた。図 4(a) に示す裸材では赤色の錆が支配的であり, 試験片全面が錆に覆われている様子が観察された。樹脂のみを塗布した図 4(b) では樹脂が防食塗料としての役割を果たしており, 錆の発生は確認されなかった。これに対し, CNF を添加した図 4(c) および (d) では錆

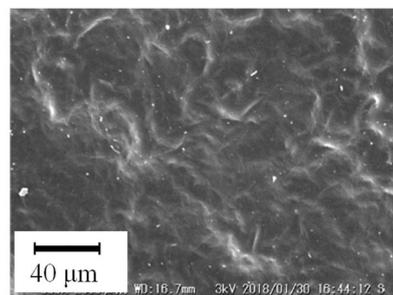


図1 CNF分散樹脂 (添加量5wt.%)

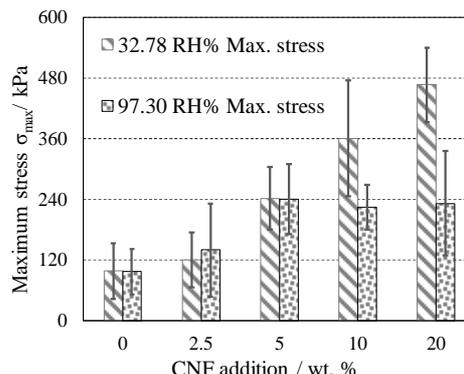


図2 CNF分散樹脂の最大せん断応力

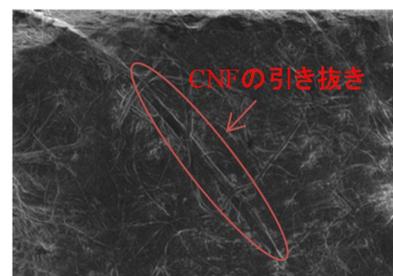


図3 破面観察の一例

の生成が確認された。裸材と比較して錆の発生サイクルが遅く、局所的に黒色の錆が生成している状態が観察され、試験サイクルが進むにつれて錆の発生面積が拡大していく様子が観察された。また、CNF 添加量が増加すると腐食の進展速度も増大する傾向が確認された。これらより、CNF が樹脂中に存在することにより鋼材表面に水と酸素を供給する働きをすることが確認された。

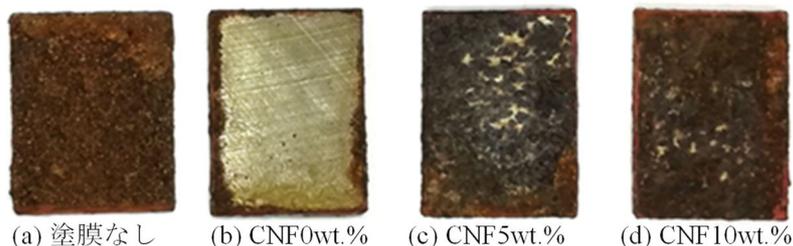


図4 鋼材に生成した錆の観察例(SAEJ2334, 30cycle経過後)

各試験片について錆の組成を分析するために XRD 観察を実施した結果を図 5 に示す。裸材 (No.B) では進行性の錆である β -FeOOH の生成が確認できる。一方、CNF を添加していない樹脂のみを塗布した No.R では母材である Fe のピークが確認できる。これらの結果に対し、CNF を添加した No.C^{5wt%} と No.C^{10wt%} では Fe₃O₄ を主成分とする錆が発生していることが確認できた。塗膜環境下では酸素の供給が不足することから 2 価と 3 価の Fe から形成される Fe₃O₄ が形成されやすい環境にあると考えられる。また、No.C^{5wt%} と No.C^{10wt%} においては 22° 付近において α -FeOOH に起因するピークも確認された。(10°~25°付近に見られるブロードなピークは樹脂に起因するものと考えられる。)

(3) 錆の構造に及ぼす添加元素の影響

添加元素として Al と Ni を用い、SAEJ2334 のサイクル中にこれらの硫酸塩に浸漬して元素を添加した。図 6 に 50cycle まで腐食促進試験を実施した Al 浸漬試験片、Ni 浸漬試験片に生成した錆の XRD スペクトルを示す。いずれの条件においても α -FeOOH のピークが確認された。CNF を通して供給された水と酸素により生成した錆が添加元素の影響により安定化したと考えられる。また、これらの結果は、CNF 分散樹脂を用いず鋼材表面に直接 Al を添加した過去の実験結果¹⁾と比較して Fe₃O₄ のピークの割合が増加している。本研究のように CNF 分散樹脂を塗布した環境でイオン添加した場合、水や酸素の供給量が変化することにより直接イオンを添加した場合とは異なる結果となることが判明した。

事前に 3 ヶ月大気暴露し、すでに錆が生じている鋼板を用いて同様に 50cycle まで腐食促進試験を実施した。図 7 に試験片に生成した錆の XRD スペクトルを示す。なお、図 7 において No.B(Initial)は供試材に用いている大気暴露材の XRD スペクトルであり、 α -FeOOH、 γ -FeOOH、Fe₃O₄ のピーク

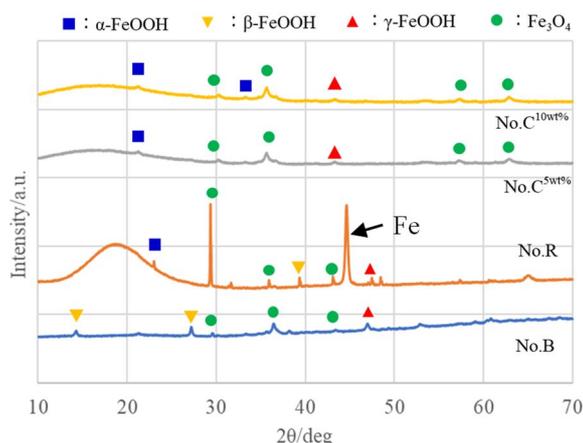


図5 錆の構造に及ぼすCNF分散樹脂の影響

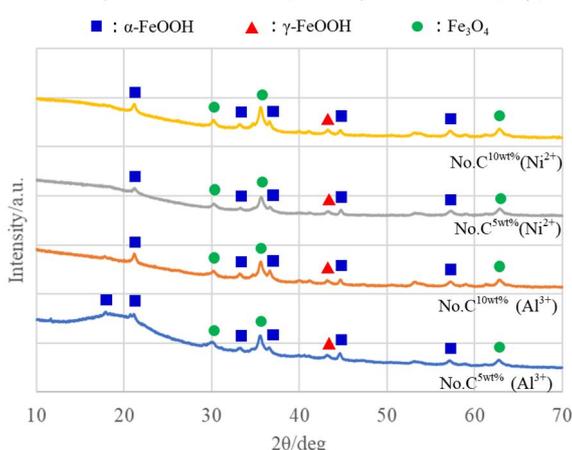


図6 錆の構造に及ぼす添加元素の影響

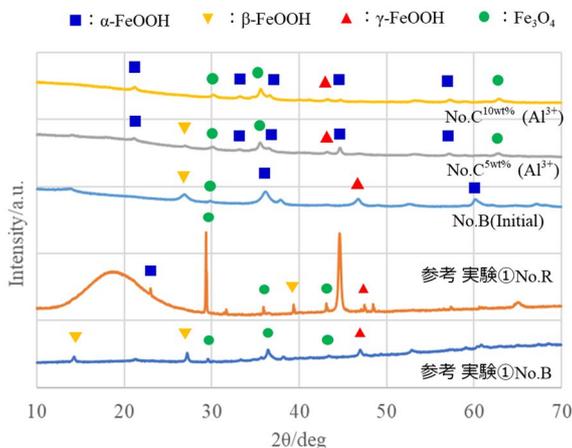


図7 すでに錆が発生している鋼板への適用

がそれぞれ確認できる。50cycle の試験後である No.C^{5wt%(Al3+)} および No.C^{10wt%(Al3+)} では、いずれのケースでも図 6 に示した既存の錆が存在しない場合と非常に近いスペクトルとなった。Ni においても同様の結果が得られ、これより、Al 添加および Ni 添加の CNF 分散樹脂を塗布した鋼材に生成する錆は一定期間錆が成長すると既存の錆の有無に関わらず一定の組成となると考えられる。

(4) CNF 分散機能性樹脂の性能評価

これまで検証してきた実験結果を踏まえて試作した CNF 分散機能性樹脂を用い、同様に 50cycle まで腐食促進試験を実施した。図 8 に Al を添加して作製した CNF 分散機能性樹脂を鋼材に塗布し、腐食促進試験より試験片に生成した錆の XRD スペクトルを示す。図 8(a)において CNF 分散機能性樹脂により得られた錆は、図 6 の Al 浸漬試験片と比較して全体的に Fe₃O₄ のピーク発生割合が増加している。この理由として、先に述べた通り塗膜下では酸素の供給が不足し Fe₃O₄ を中心とした構造になることが考えられる。しかしながら、CNF の添加量が 5wt.% から 10wt.% に増加すると Fe₃O₄ のピークは減少し、同時に添加イオンの影響により α-FeOOH の生成が開始されたと考えられる。図 8(b)に粉末 X 線回折のスペクトルを示す。同図において Ae は大気暴露によりすでに錆が発生している鋼板への適用結果である。得られた錆の組成は既存の錆の有無にかかわらず、図 6 および 7 に示した Al に浸漬した試験片と非常に近い結果が得られた。これより、Al を樹脂中に直接添加した CNF 分散樹脂によって鋼板に生成する錆層における α-FeOOH のピークが増大することが確認された。

有効イオン種として Ni を添加して作製した CNF 分散機能性塗料においても同様の実験を実施した。XRD 解析結果では生成した錆はいずれも Fe₃O₄ を中心とする構造であったが、Ni 添加により腐食試験後の自然電位は -438mV から -393mV(vsAg/AgCl)まで上昇し、耐食性の向上が示唆された。

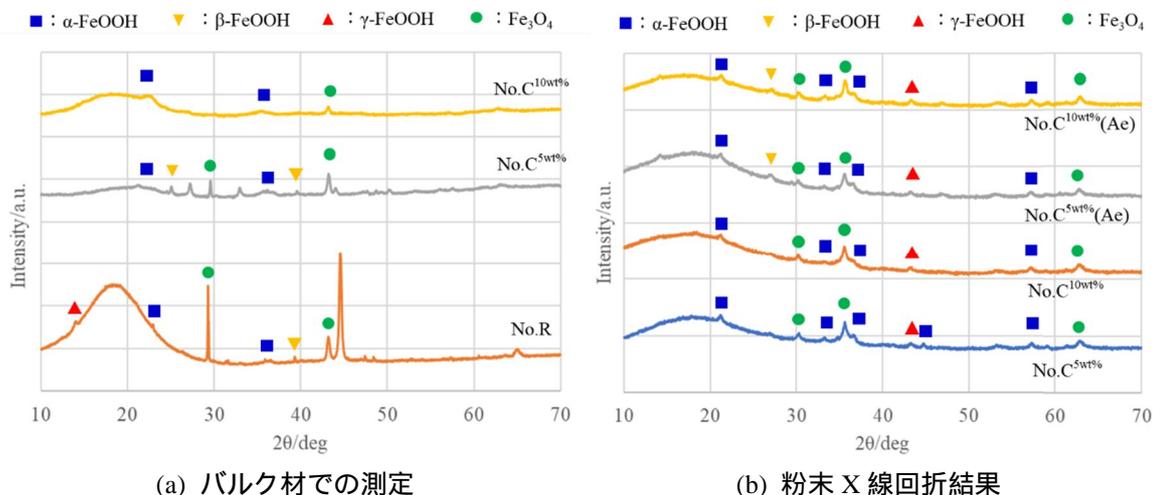


図 8 CNF 分散機能性塗料 (Al 添加) を適用した鋼板に生成した錆の構造

(5) 第一原理計算結果に基づく考察

第一原理計算において、α-FeOOH の 3 価の Fe を Al に置換したモデルや、Fe₃O₄ の 2 価の Fe を Ni に置換したモデルで緩和計算を実施したところ、いずれのケースにおいても安定な構造をとりうることを確認できた。Fe は遷移元素であることから 2 価と 3 価の両方の構造になることが可能である。一方 Al は 3 価のみ、Ni は 2 価のみであることから、これらの元素が構造中に取り込まれることによりさびの生成過程で構成される構造を決定する可能性がある。すなわち、3 価のイオンとなる Al を構造に取り込むことにより、3 価の Fe のみで構成される α-FeOOH の生成が促進されたと考えられる。また、上記(4)において、有効イオン種として Ni を添加して作製した CNF 分散機能性塗料を用い生成した錆は、XRD 解析結果では Fe₃O₄ を中心とする構造であったにもかかわらず、Ni の添加により腐食試験後の自然電位に上昇がみられた。この理由として、Fe₃O₄ 構造中の一部の Fe が Ni に置換したことにより安定な錆を形成した可能性が考えられた。

<引用文献>

1) Kyung-Tae Kim ,Hiroaki Tsuchiya ,Koushu Hanaki ,Masato Yamashita ,and Shinji Fujimoto ,“ Effect of Cations on Protective Properties of Rust Layer formed on Carbon Steel during Wet/Dry Cyclic Corrosion ” , Materials Transactions, 61, pp.506-514(2020) .

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Li Xingsheng, Hanaki K., Wang X., Kurashiki T., Mukoyama K.	4. 巻 406
2. 論文標題 A promising reinforcement for textile composites: Study on the effect of cellulose nanofiber (CNF) content on the mechanical properties of CNF reinforced epoxy resin	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 IOP Conference Series: Materials Science and Engineering	6. 最初と最後の頁 012037 ~ 012037
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1757-899X/406/1/012037	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12件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 田中優也, 向山和孝, 李興盛, 花木宏修, 倉敷哲生
2. 発表標題 CNF強化樹脂を用いた鋼材の腐食劣化に関する研究
3. 学会等名 日本繊維機械学会 第72回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中優也, 向山和孝, 倉敷哲生, 花木宏修, 山下正人, 藤本慎司
2. 発表標題 金属塩を添加したCNF分散樹脂による鉄錆の構造制御
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 田中優也, 倉敷哲生, 花木宏修, 向山和孝, 山下正人, 藤本慎司
2. 発表標題 CNF分散樹脂を塗布した炭素鋼に生成するさび層の構造
3. 学会等名 第11回日本複合材料会議（JCCM-11）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 野寺祐生, 花木宏修, 向山和孝, 李興盛, 倉敷哲生
2. 発表標題 コーティング, 積層板用樹脂としてのカチオン重合系光硬化性樹脂の力学的特性評価
3. 学会等名 日本繊維機械学会 第2回コンポジット研究学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 焦京鈺, 花木宏修, 土谷博昭, 山下正人, 藤本慎司
2. 発表標題 発錆炭素鋼のさび層構造とカソード還元挙動に及ぼす金属塩添加の影響
3. 学会等名 日本金属学会秋期講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 X.Li, K.Hanaki, X.Wang, T.Kurashiki, K.Mukoyama
2. 発表標題 A Promising Reinforcement for Textile Composites: Study on the Effect of Cellulose Nanofiber (CNF) Content on the Mechanical Properties of CNF Reinforced Epoxy Resin
3. 学会等名 13th International Conference on Textile Composites (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 X. Wang, K. Hanaki, T. Kurashiki, K. Mukoyama, X. Li
2. 発表標題 Mechanical Properties and Microstructure of Cellulose Nanofiber (CNF) Reinforced Epoxy
3. 学会等名 International Conference on Composite Materials (ICCM-21) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 王旭東, 花木宏修, 向山和孝, 李興盛, 倉敷哲生
2. 発表標題 CNF強化樹脂の機械的特性とミクロ構造の評価に関する研究
3. 学会等名 日本繊維機械学会 第70回年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 王旭東, 花木宏修, 向山和孝, 李興盛, 倉敷哲生
2. 発表標題 CNF強化複合樹脂の引張, せん断特性に及ぼすCNF添加量の影響
3. 学会等名 日本機械学会 第30回計算力学講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 王旭東, 花木宏修, 向山和孝, 李興盛, 倉敷哲生
2. 発表標題 Mechanical Properties and Microstructure of Cellulose Nanofiber (CNF) Reinforced Epoxy
3. 学会等名 日本繊維機械学会 H29年度第3回コンポジテックス研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 王旭東, 花木宏修, 向山和孝, 李興盛, 倉敷哲生
2. 発表標題 CNF強化複合樹脂のせん断特性に及ぼすCNF添加量の影響
3. 学会等名 第9回日本複合材料会議
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
研究分担者	倉敷 哲生 (KUASHIKI TETSUSEI) (30294028)	大阪大学・工学研究科・教授 (14401)	
研究分担者	山下 正人 (YAMASHITA MASATO) (60291960)	大阪大学・工学研究科・招へい教授 (14401)	
研究分担者	藤本 慎司 (FUJIMOTO SHINJI) (70199371)	大阪大学・工学研究科・教授 (14401)	
研究分担者	向山 和孝 (MUKOYAMA KAZUTAKA) (80743400)	大阪大学・工学研究科・助教 (14401)	削除：2019年6月13日

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
---------	---------