

令和 5 年 6 月 13 日現在

機関番号：32660

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18782

研究課題名（和文）高エントロピー酸化物の創製と熱防御材料への展開

研究課題名（英文）Fabrication of High Entropy Ceramics and Application for Thermal protection materials

研究代表者

井上 遼（Inoue, Ryo）

東京理科大学・工学部機械工学科・准教授

研究者番号：60756295

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：5種類の酸化物セラミックスを混合し多元素化したコーティング材料の開発を行った。高温での反応を利用してZrO<sub>2</sub>ベースの多元素材料を実現できた。ボールミルによる微粉化を行いバルク材料を作製し物性の評価したところ、相対密度95%以上で1W/m程度であり、緻密組織でも熱伝導率の低下させることができた。この材料をC/C及び超高温セラミックス基材へエアロゾルデポジション法でコーティングしたところ、表面の物性（硬さ）が重要であることがわかった。基材表面の硬度を制御したところ、常温常圧コーティングを実現できた。コーティングの性能をアーク風洞試験によって評価したところ、基材の減肉がほぼ生じない良好な結果を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

多元素化されたセラミックスの機能性に注目が集まっているが、耐熱材料としての応用と性能を向上させるための学術的指針は存在しない。本研究では一般的なセラミックスの一つであるZrO<sub>2</sub>を基本としたセラミックスコーティングを多元素化し、これまでにならぬ性能を有する熱防御システムを完成させた。材料は基材も含め当該課題で開発された国際的に見ても高性能なものである。極超音速や宇宙往還機といった未来の輸送システムには既存の耐熱材料を超える材料が必要とされており、本研究の成果は未来の社会基盤技術となりうる。

研究成果の概要（英文）：High entropy ceramics were developed by mixing five kinds of oxide powders. ZrO<sub>2</sub>-based high entropy ceramics were successfully fabricated by reaction at high temperature. Material properties were evaluated using bulk samples by SPS. Thermal conductivity of the dense sample is less than 1W/ml. Powders were coated on C/C and UHTCMC using aerosol deposition method. Hardness of the substrate is important factor in the coating process. The coatings were successfully fabricated on the substrate under optimum condition. Recession of the coating on UHTCMC was also evaluated using arc-wind tunnel facility. The thickness of the coating/substrate system was not changed even after the heating above 2000 .

研究分野：複合材料工学

キーワード：コーティング 他元素セラミックス 熱防御システム 熱伝導 熱膨張 アーク風洞

### 1. 研究開始当初の背景

人類の夢の技術である極超音速機を実現しグローバル化を加速させるには、空力加熱を受け2000°Cを超える環境でも形状変化が生じない熱防御システム(Thermal Protection System:以降 TPS と記述)が必要である。既存の TPS は、相変化に伴う吸熱反応など材料自身の変化に伴う冷却効果を狙ったアブレーション型 TPS と、加熱面に酸素透過性・熱伝導率の低い酸化物を形成させるゼオリゼーション型 TPS に分類され、構成材料は融点や昇華点を尺度に決定される。これらの熱防御機構は、材料の変化が前提で皮膜の剥離や腐食と動圧による損耗(減肉)は回避できない。

本研究では、これまでの TPS の構成材料の熱安定性と酸素透過性を凌ぐ高エントロピー酸化物(本研究では Compositionally complex ceramics: CCCs と記述)を新たに創製する。高エントロピー材料は 5-35at%の範囲で 5 種類以上の元素が混合した材料と定義され、高エントロピー化に伴い、反応に伴うエネルギー収支を減少させ、材料自体が化学反応に伴う劣化・損傷を抑制できる。この新たな材料学的概念を航空宇宙分野での極限材料研究に導入できれば、既存の耐熱設計の概念を覆すポテンシャルを秘めている。

酸化物セラミックスの密度は既存の TPS の 10-20 倍程度であり、本研究では、軽量化の観点から炭素系材料に HfO<sub>2</sub> をコーティングした TPS を創製する。複雑組成の原材料を変化させることなく成膜することは困難であることを踏まえ、本研究では分担者が取り組んできた粒子の常温固化現象を利用したエアロゾルデポジション(AD)法を適用し、高エントロピー化の効果を最大限発揮できる極限耐熱コーティングを実現する。さらに、研究代表者が持つ 2000°Cを超える環境での評価・解析を通じ既存の TPS の限界を打破できる性能を有することを実証する。

### 2. 研究の目的

本研究では、これまでとは異なる 2000°C を超える環境でも構成材料を変化させずに利用できる TPS を実現し、航空宇宙開発を加速させ、革新的移動手段の実現の基礎をなす TPS を創製し貢献することを目的とする。そのために、SiC を含まない炭素繊維強化超高温セラミックス(carbon fiber-reinforced ultra-high temperature ceramic matrix composites: C/UHTCMCs)基材に酸化物 CCCs コーティングを施した材料を作製し、アーク風洞試験で極超音速巡航時の 2000°C 酸化雰囲気を再現することで、酸化物 CCCs コーティングの損耗挙動を明らかにすることを目的とした。

### 3. 研究の方法

#### (1) 原料粉体の設計、作製及び評価

本研究では、ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の系を基準として、ハイエントロピー化を試みた。正方晶 ZrO<sub>2</sub> 中の Y<sup>3+</sup>および Ta<sup>5+</sup>が強い相互作用し、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の個々の溶解度に比べ、結果として生じる YTaO<sub>4</sub> の溶解度が非常に高くなる。Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> との混合は、ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の二元系における正方晶相(t 相)と立方晶相(m 相)の両方の安定性を低下させる。一方、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などの安定化剤を添加すると、正方晶のひずみが減少し、ZrO<sub>2</sub> の格子の安定性が向上する。したがって、YTaO<sub>4</sub> を ZrO<sub>2</sub> に添加することで、正方晶と安定性の両方が向上する。この安定性は ZrO<sub>2</sub> 格子内の小さい Ta<sup>5+</sup>と大きい Y<sup>3+</sup>カチオンの欠陥結合によって説明されている。また、Y<sup>3+</sup>と Ta<sup>5+</sup>の強い相互作用は酸素空孔がなくても熱伝導率が著しく低くなる(1.4~2.0 W/(m・K))。カチオンの個々の活性を低下させ、外来イオンと反応しにくくなる。

Hf は Zr とともに第 14 族元素である。イオン半径はほとんど変わらず、構造的にも化学的にも高い類似性を持っている。ZrO<sub>2</sub> と HfO<sub>2</sub> が全率固溶する。コーティング材料としてしばし問題となる正方晶から単斜晶への転移に伴う体積変化は HfO<sub>2</sub> の方が小さい。また、ZrO<sub>2</sub> は 1170°C で構造変化するのに対し、HfO<sub>2</sub> は 1700°C で単斜晶から正方晶に構造変化し、高温でも高い相安定性をもっていると言える。また、HfO<sub>2</sub> の原子量は ZrO<sub>2</sub> の 2 倍で、平均原子量が大きく、低熱伝導率化も期待できる。CeO<sub>2</sub> は低熱伝導率の材料として知られ熱伝導率は~1.0 W/(m・K)であり、熱遮蔽の観点から考えると有望である。ZrO<sub>2</sub> の安定化剤である Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の熱伝導率は 14 W/(m・K)であり、CeO<sub>2</sub> は Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と比較すると熱伝導率が低く、幅広い正方晶領域をもつことが特徴である。

以上のような観点から、本研究では ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> という三元系酸化物に対し HfO<sub>2</sub> と CeO<sub>2</sub> を加え、5 元素の酸化物セラミックス(以降、元素の頭文字をとって ZHYTC と記述する)の作製を試み、割合を変化させた混合粉体させた 5 種類の原料について検討した。なお、5 種類の ZHYTC のエントロピーの観点からの分類は Table1 に示すとおりである。R は気体定数であり、

Table1. Comparison with CCCs fabricated in the present research.

ZrO <sub>2</sub> :HfO <sub>2</sub> :Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :CeO <sub>2</sub>	ZHYTC-1	1.17R	MEC
ZrO <sub>2</sub> :HfO <sub>2</sub> :Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :CeO <sub>2</sub>	ZHYTC-2	1.18R	MEC
ZrO <sub>2</sub> :HfO <sub>2</sub> :Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :CeO <sub>2</sub>	ZHYTC-3	1.06R	MEC
ZrO <sub>2</sub> :HfO <sub>2</sub> :Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :CeO <sub>2</sub>	ZHYTC-4	1.34R	MEC
ZrO <sub>2</sub> :HfO <sub>2</sub> :Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :CeO <sub>2</sub>	ZHYTC-5	1.52R	HEC

合金におけるエントロピーの計算手法を踏襲すると、本研究で調整した粉体はミドルエントロピー(ME)、ハイエントロピー(HE)のセラミックス分類される。

組成比を調整した原料粉体を遊星ボールによって混合した後、油圧プレス機と焼入れ鋼(SK2)製治具を用いてφ20mm×5~10mmの圧粉体を作製した。圧粉体は大気中での熱処理の後、粉碎・分級し、CCCs粉体とした。得られた粉体はX線回折(XRD)を用いて結晶構造解析を行った。

熱的特性評価サンプルは、放電プラズマ焼結(SPS)したバルク材料を用いた。粉末をグラファイトダイに詰め、大気中、50MPaで予加圧した。その際、ダイと粉末が焼結中に接着することを防ぐためダイの内側には予めカーボンペーパーを巻き付けた。その後、1700℃で5min、一軸加圧50MPaの条件で焼結体を作製した。焼結時の温度は放射温度計、変位は付属する変位計にて計測し、データロガー(キーエンス)に記録し焼結曲線を得た。得られた焼結体の寸法は直径φ=10mm、厚さt=4mmである。焼結後の試料はカーボンペーパーを除去した後、1μmのダイヤモンドスラリーで使用する。それらの試料を用い、レーザーフラッシュ法にて熱伝導率を評価した。

## (2) エアロゾルデポジション法によるコーティング成膜

固相反応法によって合成した ZHYTC1~5 の粉末を 64 μm のふるいにかけ原材料とした。この原材料を Fig.1 に示すエアロゾルデポジション装置(Type GD-AE04/SS2 改,(有)淵田ナノ技研)を用いて成膜した。成膜の実験においては、直径 15 mm の 0.5 μm で研磨したモリブデン(Mo)と研磨なしの SUS304 を用いた。なお、基材加熱は本研究では実施していない。ノズルの先端と基材の距離は 3 mm、基材とノズル間は 60°の角度をつけてコーティング材を噴射した。原料粉末を混合した He を 24 L/min で 30 回被膜した。粒径 250 μm 以下の原料粉末を 35 g 用意し、0.3 mm×20 mm のノズルで成膜した。基板の表面粗さは、Ra=0.077 μm, Ra=0.262 μm の 2 種類とした。成膜後の試験片を精密切断機で切断し、断面の SEM-EDS 解析を行った。

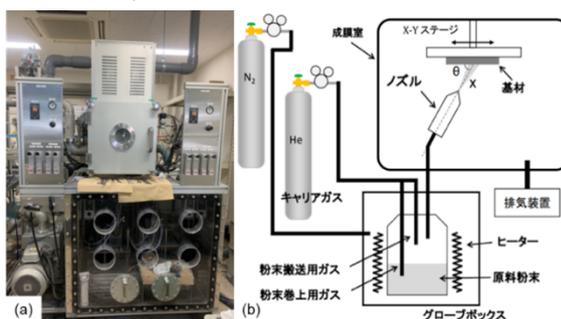


Fig. 1 Appearance and schematic of aerosol deposition (AD) facility.

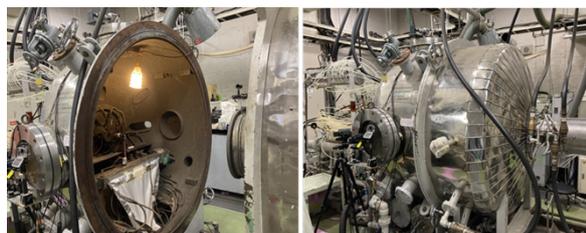


Fig. 2 Appearance of arc wind tunnel testing facility.

## (3) CCCs を用いたモデル熱防御システム

基材にはφ20mm×10mmに加工したSiCを含まないUHTCMCs[2]を基材として使用した。AD法によるコーティングでは繰り返し成膜を繰り返す以外に厚膜化する術がなく、本研究ではより容易に複雑形状にも塗布可能なドクターブレード法を用いた。具体的には粉体に樹脂製バインダーを混合し、治具を用いて一定厚さになるようコーティングし、その後200℃の乾燥器中でバインダーを除いた。

本研究では、JAXA 宇宙科学研究所相模原キャンパスのアーク風洞試験機を使用した。この設備では、アークヒータにより加熱した空気を供試体に暴露することで酸化雰囲気での極超音速の飛行環境を模擬することができる。風洞試験機の外観とチャンバー内の様子を Fig. 2 に示す。供試体は Fig. 3 に示すようなベークライト製のホルダーで固定し試験機に設置した。試験は三段階の加熱率で行い、加熱時間は 30 秒とした。試験時の供試体表面の温度、動圧、加熱率を測定した。加熱率は高温ガスを噴射するノズルと供試体間の距離を 150, 100, 80mm に変化させることで調整した。試験の都合上 150mm の条件は先行実験からの推定値であるが、加熱率は順に 2, 4.52, 6.68 MW/m<sup>2</sup> であった。曝露後は走査型電子顕微鏡(SEM)による観察及びX線エネルギー分散分光分析(EDS)による元素分析を行い、組織と損耗挙動の関係を明らかにした。

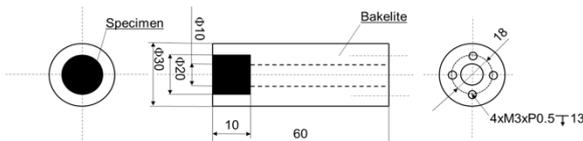


Fig. 3 Schematic of specimen and specimen holder.

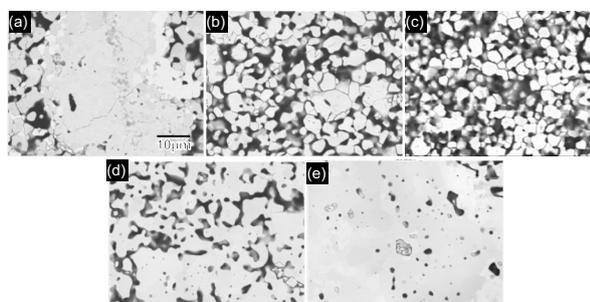


Fig. 4 SEM images of CCCs fabricated by solid phase reaction. (a) ZHYTC-1, (b) ZHYTC-2, (c) ZHYTC-3, (d) ZHYTC-4, (e) ZHYTC-5

#### 4. 研究成果

##### (1) CCC 材料の作製と分析

固相反応後の ZHYTC-1~5 の微細構造および ZHYTC-5 の EDS による分析結果を Fig. 4 に示す。EDS 分析の結果、各元素が単独で存在する箇所は見られず、反応が完了しているものと推測される。SEM 像においては、ZHYTC-2 と ZHYTC-3 は固相反応させた粒子が互いに独立し、常圧では焼結は進行していないことがわかる。ZHYTC-1 と ZHYTC-4 は一部焼結した組織が存在している。それに対し、ZHYTC-5 は焼結が進行したため、空隙がほぼ見られない。セラミックス系複合材料(Ceramic matrix composite: CMC)上の耐環境性コーティングのように基材への酸素侵入を防ぐ必要がある場合、緻密なコーティングの方が望ましく、焼結性がよい ZHYTC-5 を本研究ではコーティング原料の候補とした。

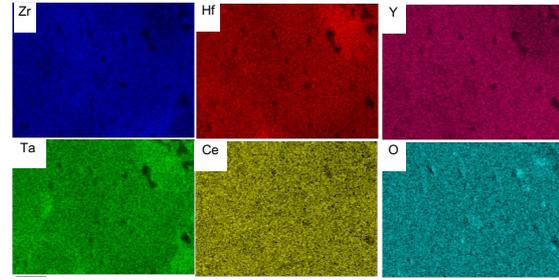


Fig.5 Elemental mapping of ZHYTC-5 indicated in Fig.4(e).

##### (2) 結晶構造解析

5 元系において多元素化した ZHYTC-1~ZHYTC-5 の X 線回折パターンを Fig. 6 に示す。同じ酸化物でもモル比によって結晶構造が大きく変化する。安定化剤となる  $Y_2O_3$  及び  $CeO_2$  の割合を減らし  $Ta_2O_5$  の割合を増やすと、 $ZrO_2$  と  $HfO_2$  の正方晶系のピーク強度が多く観測され、単晶系のピーク強度が減少した。しかし、どちらの酸化物も相変態が容易に生じる結晶構造を多くもつ。Zr-Hf-Y-Ta-Ce-O 系において、安定化剤となる  $Y_2O_3$ 、 $CeO_2$  の割合が増加することで単斜晶系のピーク強度が減少し、正方晶のピーク強度が増加していることが読み取れる。正方晶または立方晶の(101)面に対応するピーク強度に対する単斜晶の(11-1)面のピーク強度比は、ZHYTC-1 が 21.89、ZHYTC-2 が 18.93、ZHYTC-3 が 21.27、ZHYTC-4 が 0.6276、ZHYTC-5 が 0.0865 であった。ZHYTC-5 は室温での単斜晶の形成を最も抑制できしており、安定化剤となる  $Y_2O_3$  と  $CeO_2$  の割合を増加させることで、エントロピーの増大と結晶構造安定化の両立が可能である。

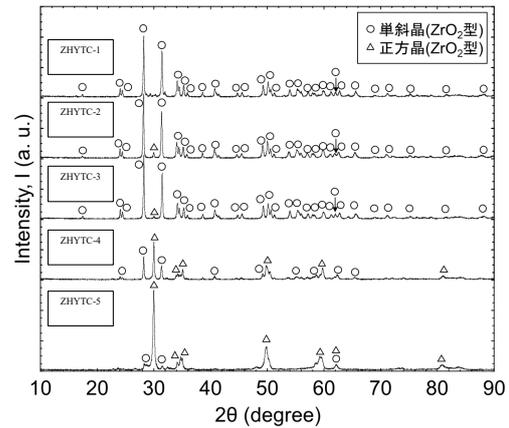


Fig. 6 X-ray diffraction profile of CCCs fabricated by solid phase reaction (ZHYTC-1~5).

##### (3) 焼結と密度、熱伝導率

SPS によって得られた焼結体の相対密度をアルキメデス法によって測定した結果、ZHYTC-3 が比較的相対密度が小さく、気孔率が高く、空隙が存在した。一方、その他の組成に関しては 95%以上の相対密度であることから緻密な焼結体が得られたと言える。5 種類の酸化物の熱伝導率はそれぞれ  $ZrO_2$  が 2.5-3.0 W/(m•K)、 $HfO_2$  が 1.1 W/(m•K)、 $Y_2O_3$  が 27 W/(m•K)、 $Ta_2O_5$  が 2.8 W/(m•K)、 $CeO_2$  が 1.0 W/(m•K)である。Table.2 にレーザーフラッシュ法を用いて測定した室温での熱伝導率を示す。熱伝導率は ZHYTC-1>ZHYTC-3>ZHYTC-2>ZHYTC-4>ZHYTC-5 となった。5 種類の酸化物の中で熱伝導率が最も高い  $Y_2O_3$  のモル比が多い ZHYTC-5 が低い熱伝導率を示した。その原因として、5 元化することでカチオンの質量や半径の不一致が生じ、物質の大きな格子歪みと強いフォノン散乱を引き起こしたことが考えられる。

Table.2 Thermal conductivity by laser flash technique.

Sample	Thermal conductivity [W/(m•K)]	Heat capacity [J/(g•K)]	Thermal diffusivity [mm <sup>2</sup> /s]	Density [g/cm <sup>3</sup> ]
ZHYTC-1	2.39	0.32	1.02	7.32
ZHYTC-2	1.66	0.35	0.63	7.53
ZHYTC-3	1.96	0.36	0.70	7.78
ZHYTC-4	1.49	0.34	0.58	7.56
ZHYTC-5	1.43	0.35	0.54	7.57

##### (4) AD 法による成膜結果

Fig.7 に ZHYTC-1~ZHYTC-5 の成膜結果をまとめたものを示す。膜厚の結果は x 軸が走査距離であり、成膜結果画像の○から×までを測定した。y 軸が膜厚を示しており、0 が基板表面である。成膜後の外観からは、全ての試料で成膜できているように見える。膜厚の測定結果より、

ZHYTC-1 は平均 4  $\mu\text{m}$ , ZHYTC-4 は平均 3  $\mu\text{m}$ , ZHYTC-5 は平均 18  $\mu\text{m}$  成膜できたことがわかった. 一方, ZHYTC-2 と ZHYTC-3 を成膜した後の高さプロファイルは凹型の形状を示し, 成膜時に粉末が基板を削ってしまったと推測される. 膜厚の大きさの関係は ZHYTC-1 < ZHYTC-4 < ZHYTC-5 となった. よって, 安定化剤の  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  がより多い方が分厚い緻密な膜を作製できることがわかった.



Fig. 7 Appearance of ZHYTC coating on metal

断面 SEM 像において成膜されたコーティングを観察したところ, ZHYTC-1 と ZHYTC-4 と ZHYTC-5 は空隙がなく, 緻密な膜が形成可能であった. それらは 30 pass でおおよそ 10  $\mu\text{m}$  程度の厚さであった. 一方, ZHYTC-2 と ZHYTC-3 の場合, コーティングを確認することができず, 研磨中に基材からコーティングが剥離したと考えられ, 他の組成と比較すると密着性が低いと推測される.  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  の比を  $\text{Y}_2\text{O}_3$  と  $\text{CeO}_2$  の割合より 2 倍にし,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  と  $\text{CeO}_2$  の割合を小さくした場合,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  と  $\text{Y}_2\text{O}_3$  と  $\text{CeO}_2$  を同じ割合にした時よりも厚い緻密なコーティングを成膜できることがわかった. 粉末の状態と被膜後の XRD 回折パターンを比較すると, すべての場合で被膜前の結晶状態が維持されており, AD 法は CCCs の結晶構造を変化させずに成膜することが可能であることがわかった.

コーティングを厚膜化すべく, 粒径最大 250 $\mu\text{m}$  まで粉砕した試料を用い, 30 pass を 2 回繰り返すことで膜厚への影響を調べた結果, 繰り返し成膜によって初期の被膜を削ることなく, 同じ厚さの膜を作製できることが分かった. 粉末の粒径を 64 $\mu\text{m}$  まで小さくしたときの膜厚は, 粒径 250  $\mu\text{m}$  の時と比較して約 2 倍の厚さになり, 粒径を小さくした方がコーティングを厚膜化できる. これらの結果より, 繰り返しコーティングをすることで, 1 回目と 2 回目の間にも剥離や空隙は見当たらず, 均一なコーティングを成膜することができ, 成膜回数を増やすことで厚膜化が可能である.

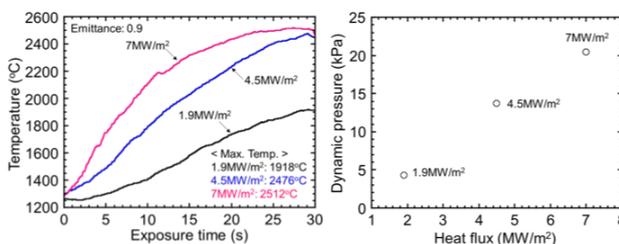


Fig. 8 Temperature profiles during arc wind tunnel test (left). Relation between heat flux and dynamic pressure (right).

#### (5) 風洞試験による損耗評価

風洞試験中の表面温度プロファイルとガードンゲージによって測定した動圧の関係を Fig. 8 に示す. 試料表面とノズル間の距離が短くなるほど温度上昇が著しく, 加熱率は 1.9, 4.5, 7.0  $\text{MW}/\text{m}^2$  であり最大温度にして 1800, 2400 $^{\circ}\text{C}$  程度である. なお, 放射温度計の放射率は 0.9 に設定しており, 表面の酸化膜の形成を考慮すると実際の表面温度は記録された温度よりも高いことが推測される. 動圧は加熱率の上昇に伴い, 4, 14, 21  $\text{kPa}$  と変化した.

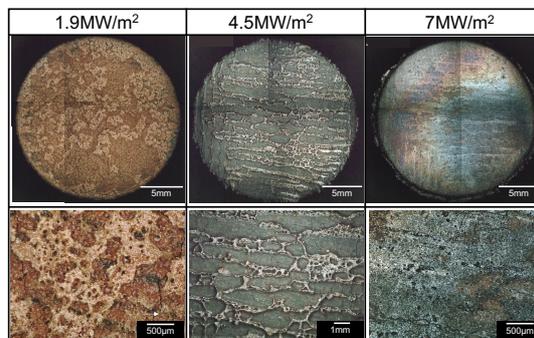


Fig. 9 Optical micrographs of the specimen after arc-wind tunnel testing.

Fig. 9 に試験後の試験片表面の光学顕微鏡像を示す. 低加熱率側においてはコーティングが一部残存していることがわかる. SEM 像と EDS 分析から, 4.5  $\text{MW}/\text{m}^2$  程度においては, 表面にコーティングが残存できるが, 7.0  $\text{MW}/\text{m}^2$  になると液相となって消失してしまうことが確認できた. Fig. 10 にコーティングの有無, 従来材料である C/C 複合材料の同条件での損耗量の測定結果との比較を示す. なお厚さは初期のコーティングを含めた厚さで試験後の試験片の厚さを除いた規格化された厚さである. つまり, 1 を超えると酸化膜が形成し厚くなり, 1 を下回ると損耗したことになる. 結果を見ると, コーティングを施すことによって, 損耗量はおよそ 3-5% 程度まで低減でき, 公開されている同様の材料系としては最高レベルの性能であることがわかった. この要因は表面に存在するコーティングの効果であることは明確である.

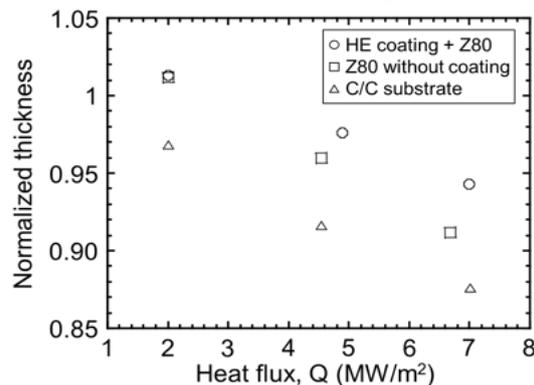


Fig. 10 Plots of specimen thickness as a function of heat flux.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 小出土純、井上遼
2. 発表標題 Zr系合金の溶融含浸法を利用した超音速機用耐熱複合材料の作製と高機能化
3. 学会等名 日本機械学会 関東学生会第61回学生員研究発表講演会
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 井上遼
2. 発表標題 セラミック系複合材料の信頼性保証に向けた要素技術の開発
3. 学会等名 物質・材料研究機構 セラミックス系材料研究会
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 丸茂 智貴, 井上 遼
2. 発表標題 超音速機用C/UHTC複合材料の開発と機械的特性評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年～2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

https://www.inouelab.jp

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	長谷川 誠  (Hasegawa Makoto)  (50376513)	横浜国立大学・大学院工学研究院・教授   (12701)	
研究分担者	新井 優太郎  (Arai Yutaro)  (70844439)	東京理科大学・先進工学部マテリアル創成工学科・嘱託特別講師   (32660)	

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