

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 19 日現在

機関番号：13102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630361

研究課題名(和文) フレーム法に超高速場を融合して試作するセラミックス厚膜

研究課題名(英文) Synthesis of ceramic thick films using combination of flame method and high-velocity field

研究代表者

斉藤 秀俊 (Saitoh, Hidetoshi)

長岡技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：80250984

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：エチレンジアミン四酢酸塩EDTAの中心金属イオンにイットリウムイオンを担持させたEDTA・Y・Hを原料にして、回転治具を用いて製膜を行った結果、膜厚が89.1 μm 、膜中の2次元気孔率が33.1%のY2O3膜を作製出来た。この際、製膜終了直後の温度は646 $^{\circ}\text{C}$ となった。さらに製膜中の熱量を低下させるために、水シャワーを用いて製膜を行った。冷却剤に水を用いてその蒸発熱を利用することで20.89 kJ/sもの熱量を基板から奪うことができる。製膜終了後の温度は453 $^{\circ}\text{C}$ とさらに低くなり、膜厚は42.7 μm 、2次元気孔率も22.8%と最も低い数値となった。

研究成果の概要(英文)：Yttrium oxide (Y2O3) films with high thermal-shock resistance were synthesized from a metaethylenediaminetetraacetic (metal_EDTA) complex by employing a H2-O2 combustion flame. A rotation apparatus and various cooling agents (compressed air, liquid nitrogen, and atomized purified-water) were used during the synthesis to control the thermal history during film deposition. An EDTA"Y"H complex was prepared and used as the starting material for the synthesis of Y2O3 films with a flame-spraying apparatus. Although thermally extreme environments were employed during the synthesis, all of the obtained Y2O3 films showed only a few cracks and minor peeling in their microstructures. For instance, the Y2O3 film synthesized using the rotation apparatus with water atomization units exhibited a porosity of 22.8%. The maximum film temperature immediately after deposition was 453 $^{\circ}\text{C}$ owing to the high heat of evaporation of water.

研究分野：無機材料科学

キーワード：溶射 EDTA フレーム イットリア エルビア セラミックス膜 酸化物 水素

1. 研究開始当初の背景

【国内外の研究動向と位置付け】

溶射法の常識：たとえば、アルミニウムの酸化物であるアルミナ(融点 2050℃)粒子を原料とした現行の溶射法の粒子特性を示す。

手法	粒子温度	粒子速度
アセチレンフレーム	2600℃	100 m/s
高速フレーム	2300℃	600 m/s
大気プラズマ	3000℃	250 m/s

アセチレン炎を利用するアセチレンフレーム法ではアルミナの粉を原料に使用するとアルミナ膜にならないが、高速フレーム法と大気プラズマ法では、気孔が目立つものの膜にはなる。要するに、融点を超えても粒子速度が 250 m/s 以上にならないと膜にすならないということだ。

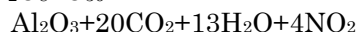
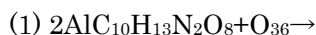
コールドスプレー法の常識：粒子速度が 1,000 m/s に達するコールドスプレー法では、アルミナとチタニアで気孔率の極めて少ない膜が得られている。それ以外のセラミックス被膜を得るのは現状では難しい。

【これまでの研究成果と着想に至った経緯】

本研究代表者は平成 20 年から図 1 に示すようにアセチレンフレームガンにエチレンジアミン四酢酸(EDTA)金属錯体を原料として投入し(EDTA フレーム堆積法)いとも簡単に数々のセラミックス厚膜を得ている。

これまでの手法と大きく変わるのは、決してセラミックス膜を得ることのできなかったフレーム法の原料にセラミックス粉の代わりに EDTA 錯体を使用するところである。

Al₂O₃ を例にとると原理は次の通りだ。



還元炎中では一度金属が EDTA から融液滴となると考えられる。

(2) その後酸化炎中で酸化されたときに融液滴となる。

(3) 融液滴のまま基材に衝突するので 100 m/s の低速でも厚膜が形成できる。

ここで、基材衝突時の速度を超高速にしたら、基材に対してフレーム中の粒子が超高速で衝突することになり、次のような現象が起こると想像できた。

- ①気孔率ゼロ・異相粒界なしの多結晶膜が得られ、
- ②衝突時の局所的高温・高圧状態が新相を生むかもしれない。

2. 研究の目的

平成 27 年までに EDTA フレーム堆積法と超高速場を組み合わせ、気孔率ゼロの種々のセラミックス厚膜を合成し、特異構造を見出すことを本研究の目的とする。



図 1 EDTA フレーム堆積法の原理。金属 EDTA をフレームガスに投入し、フレーム中で金属 EDTA を分解すると、基材に金属酸化物が堆積する。右上は Er₂O₃ 厚膜(30 μm)を 50 mm x 100 mm 基材上に均一にコートした試料。

3. 研究の方法

溶射皮膜組織の形態制御にはさまざまな要因があるが、その中でも本論文では製膜中の基板温度に着目した。熔融後の飛行中の粒子形状は回転しつつ基板に進行するため、その形状は球状であると考えられる。その後、基板に衝突した粒子は飛行中の運動エネルギーにしたがって変形する。運動エネルギーが大きい場合、基板に衝突した 1 つの粒子は中心から放射状に小さな飛沫を形成する。一方で運動エネルギーが小さい場合、基板に衝突した 1 つの粒子は完全に扁平する前に固化する。変形後の形状は球状や目玉焼き状など様々であるが、堆積後に最も膜中の気孔率が少なくなると考えられるのは、扁平したスプラット状の堆積物である。溶射中のパラメータを調査し、堆積物がスプラット形状になれば気孔率の軽減に貢献できる。さらに本論文では、飛翔粒子が熔融して基材上に堆積するまでのプロセスを熱学の観点から考察する。ここで考える熱学とは、物質の熱現象を中心に研究する学問で、熱と他のエネルギーとの相互変換や加熱によって生じる物質の状態変化および化学変化や熱伝導などの熱の移動といった熱の出入りや温度の変化を伴う物理現象または化学現象を表す。熱伝導などの熱学の観点から堆積プロセスを解明することができれば 1 つの粒子が基板に衝突、固化するまでの挙動を議論することができるため、気孔率などの膜質を調査するために重要である。

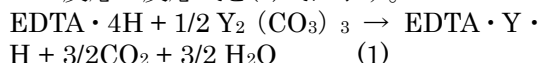
キレートフレーム法では原料粉体を分解・酸化する化学反応の過程と粒子が熔融・高速で衝突する物理過程があるため、CVD 法や PVD 法及び溶射法に比べ複雑に反応が進行する。そのため、これらの過程を経て形成される金属酸化物膜の形状に各種パラメータがどのような影響を与えるかを定量的に評価することは難しい。本手法では金属錯体が燃焼炎中で分解、酸化反応を経て基材に堆

積することで金属酸化物を形成する。また、本手法では 2700 °C の酸水素炎中に EDTA・Y・H を導入するため 1000 J 程度の熱量を外部に逃がす必要がある。つまり、キレートフレーム法では作製プロセス中での基板温度が重要になるということが予想される。したがって、製膜時に基板衝突後の基板温度を低下させることで、劇的に得られる酸化物膜の皮膜組織が変わると期待できる。本論文では製膜中の基板温度を低下させるために冷却プロセスの導入を提案した。具体的には、製膜中に低温の冷却ガスや液体窒素を導入し、回転治具を用いることで製膜プロセスの低温化を試みた。製膜中の温度を変化させることにより、フレームに導入され熔融した飛翔粒子が基板に到達後、冷却、固化するまでの時間が変わるため膜形状に違いが見られると考えられる。また、製膜プロセスの低温化を図ることにより、基板自体の温度も下げられるので、アルミニウムなどの低融点の材料に製膜が可能になるため工業的な用途も広がると期待できる。

本実験では EDTA 金属錯体 (中部キレスト製) を用いた。

ここで、本実験で利用した EDTA に Y を配位したイットリウム担持水素塩である EDTA・Y・H の製造過程を示す。EDTA (中部キレスト製 99.9 %) を精製水に入れ、これを攪拌させながら炭酸 $Y_2O_3(CO_3)_3 \cdot 3H_2O$ (関東化学製 99.9 %) を加えた後、100 °C で 1 時間攪拌した。その後室温まで自然冷却し、減圧濃縮すると EDTA・Y・H 結晶を含んだスラリー溶液が得られる。このスラリー溶液を遠心分離することによって固形物が得られ、60 °C、1 日乾燥することで白色粉末である EDTA・Y・H を得た。

この反応の反応式を(1)式に示す。



EDTA 金属錯体は、実験の前に 65 °C に設定された恒温槽中で一昼夜乾燥させた。

製膜する基板には SUS304 基板を使用した。基板は 20×50×1 mm³ に加工し、基板上端から 10 mm の下部に直径 5 mm の穴を開けた。SUS 基板はその後、粒径 212-250 μm、アルミナ含有量 99.7 % のホワイトアラウンド (不二製作所製) を利用し、0.6 MPa の圧力でブラスト処理を行った。その後、ステンレス製容器に基板が浸る程度にアセトン入れ、5 分間の超音波洗浄を 2 回行った。

12 枚の基板に製膜が可能な回転治具を作製した。正三角形の部品の側面に 1×1×14 cm³ の SUS 棒に直径 5 mm の穴を開け、M5 のボルト及びナットにより基板を固定した。本治具は、モーター (Oriental motor 製) により回転する。回転速度は印加電圧をスライダックで調整した。

観察用の基板とは別に基板裏の温度測定用の基板を準備した。温度測定用の基板裏面には熱電対を配置できるような溝を設けた。

マシニングセンタを用いて基板裏面の長手方向の中心に幅 1 mm、深さ 0.5 mm の溝を作製した。温度測定には熱電対とデータロガーを用いて測定を行った。熱電対は K タイプを用いた。熱電対の先端を SUS 基板の裏面に差し込み、SUS 棒に挟んで M5 のボルトで固定した。データロガー (EL-USB-TC-LCD : MK Scientific 製) は回転治具の回転軸に針金とアルミテープを用いて固定した。製膜中は回転治具とともにデータロガーも回転し、温度のサンプリングを行う。データロガーのサンプリングステップは 1 回/sec に設定した。実験後の測定データは処理ソフト (EasyLog USB) を用いて温度プロファイルを作成した。

図 2 にフレーム溶射装置の概略図を示す。EDTA・Y・H 原料粉末を、粉体供給装置 (5MPE : Sulzer Metco 製) に投入しキャリアガスとして窒素ガスを用いてスプレーガン (6P-II : Sulzer Metco 製) へ供給した。燃焼ガスには酸素ガスと水素ガスを用い、フレームを発生させた。原料はホップに投入され振動によって粉末をキャリアガスによって流動搬送させ、スプレーガンに原料を運ぶ。窒素、酸素および水素圧はそれぞれ 0.48、0.21、0.21 MPa とし、流量を 7.1、32.5、32.6 L/min に調整し、スプレーガンへ供給した。原料の吐出量は毎分 5.0 g に調整した。サンプルの製膜時間は 330 sec とした。

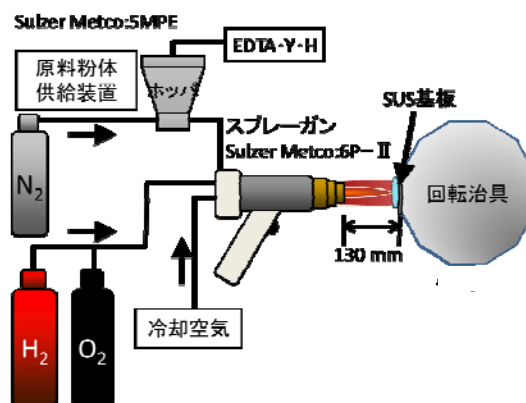


図 2 EDTA フレーム堆積装置の概略図。

回転治具を用いた製膜過程に冷却剤として、圧縮空気、液体窒素を気化させた低温窒素ガス、水、液体窒素を導入した。

圧縮空気の導入にはエアノズルを用いた。回転治具の後端と導入用エアノズルの先端が 50 mm となるように設けた。圧縮空気はコンプレッサーから供給され、流量は 100 L/min を導入した。液体窒素を気化させた低温ガスは DSC (Differential scanning calorimetry) のクーリングユニットを用いて導入した。回転治具の後端と導入用ノズルの先端が 50 mm となるように設けた。低温ガスの流量は 22 l/min を導入した。冷却効果を向上させるために液体窒素を回転治具に浸しながら製膜を行った。この際は、液体窒素を満たす受け皿に一斗缶を加工した容器

(350×240×240 mm)を用いた。製膜の際はこの容器に液体窒素を満たし、基板が浸るようにした。さらにもう一つの冷却方法として水シャワー供給装置を用いて、先端の噴出口から水をシャワーのように回転治具上から噴霧して冷却する方法を導入した。

堆積した膜の結晶構造解析のために、X線回折(X-Ray Diffraction: XRD: UltimaIV: リガク製)装置を用い、 θ - 2θ 法で測定を行った。電圧 40 kV、電流 40 mA の条件で Cu K α 線 (1.54 Å)を用いて、ステップ間隔は 0.05 deg、スキャン速度は 2 deg/min、測定範囲 $2\theta = 10$ -80 deg で測定した。得られた X線プロファイルから、ICDD カードデータにより膜内に含まれる結晶相の同定を行った。Y₂O₃結晶の ICDD カード(ICDD カード: 00-041-1105)を用いてピークの帰属を行った。また下記のシェラー式を用いて結晶子サイズを算出した。ここで、 λ : X線波長(1.54Å)、 k : 形状因子(0.9)、 β : 半値幅、 θ : 回折角をそれぞれ示している。

作製したサンプルをダイヤモンドソーを用いて 5×5 mm²に加工し、導電性を付与させるために Pt 膜を表面に施工した。その後、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM: JSM6700F: 日本電子製)で表面微細構造の確認を行った。観察中の加速電圧は 5 kV、照射電流 8 で行った。さらに堆積物の膜厚や膜中の 2次元気孔率を算出するために観察用の試料を作製した。作製したサンプルをダイヤモンドソーを用いて 5×5 mm²に加工した。その後エポキシ樹脂で埋包し、ロータリーポンプを用いて 15 分間の脱泡処理を行った。脱泡処理されたサンプルはホットプレート(スタンダードホットプレート: アズワン製)を用いて樹脂を硬化させた。その後 400 番、600 番の耐水ペーパーを用いて断面を荒く研磨し、1000 番、1500 番の耐水ペーパーで断面を研磨した。断面にも同様に導電性を付与させるため Pt 膜を施工し SEM を用いて断面形状を観察した。断面の SEM 像から、画像解析ソフト Smile View を用いて膜厚の測定を行った。膜厚の数値はランダムに 20 点の膜厚を測定し、その平均値を採用した。膜中の 2次元気孔率の測定には、画像解析ソフト ImageJ を用いて SEM 像を白黒に 2 値化することで算出した。この際、膜を白色、気孔を黒色として算出した。また断面の元素組成と分布を評価するために、エネルギー分散型 X線分光分析(Energy Dispersive X-ray spectroscopy: EDX: JED-2201-F: 日本電子製)法を用いて、加速電圧 15 kV、照射電流 13 で行った。

作製した金属酸化物膜内の EDTA に由来する残留有機成分をフーリエ変換赤外分光(Fourier Transform Infrared Spectroscopy: FT-IR: NICOLET 6700, Thermo Fisher Scientific 製)法で評価した。測定には、減衰全反射(Attenuated Total Reflection: ATR)法を用い、SUS 基板の膜の堆積した面を媒質結

晶である Ge クリスタルに接触させて測定した。スキャン回数は 300 回の条件で測定を行った。

4. 研究成果

図 3 に製膜中の外観写真を示す。燃焼ガスに酸素、水素を用いて発生させた燃焼フレームはオレンジ色を呈しており、燃焼フレームの長さは約 30 cm 程度であった。フレーム中に原料である EDTA・Y・H を導入すると燃焼フレームはオレンジ色から、やや白色掛かった炎色に推移した。導入した原料の吐出量を測定した所、5.0 g/min 程度であった。製膜中は、常に原料を導入した燃焼炎が回転治具に接触している様子が確認でき、基板の赤熱現象は確認されなかった。

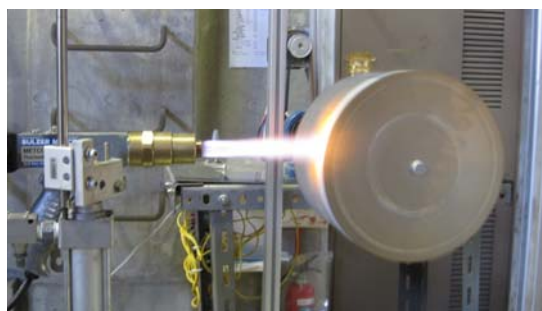


図 3 動作中の回転治具とフレームの位置関係

製膜中の温度プロファイルは冷却材の種類によって異なっていた。具体的な相違点は製膜開始から 30 秒後までの温度勾配、製膜 30 秒以降の温度勾配、製膜終了時の温度である。まず、45 rpm で製膜したサンプルの温度勾配は、製膜開始 30 秒まで 10 °C/min で上昇し、その後は 1 °C/min で上昇した。製膜終了時の温度は 646 °Cであった。

次に、45 rpm の回転数に後方より圧縮空気を導入して製膜したサンプルの温度勾配は、製膜開始 30 秒まで 10 °C/min で上昇し、その後は 1 °C/min で上昇した。製膜終了時の温度は 523 °Cであった。

また、45 rpm の回転数に後方より液体窒素を気化させた低温ガスを導入して製膜したサンプルの温度勾配は、製膜開始 30 秒まで 10 °C/min で上昇し、その後は 1 °C/min で上昇した。製膜終了時の温度は 617 °Cであった。

そして、45 rpm の回転数に液体窒素で満たされた受け皿に回転治具を浸した状態で製膜したサンプルの温度勾配は、製膜開始 30 秒まで 10 °C/min で上昇し、その後は 1 °C/min で上昇した。製膜開始の温度は -189 °Cであった。製膜終了時の温度は 519 °Cであった。最後に、45 rpm の回転数に回転治具の上方から水を霧状にして吹き付けながら製膜したサンプルの温度勾配は、製膜開始 100 秒まで 1 °C/min で上昇し、製膜開始 100 秒の地点で温度が 300 °C程度急上昇した。その後は 1 °C/min で上昇した。製膜終了時の温

度は 453 °C であった。これらの温度測定の結果から 45 rpm の回転数に回転治具の上方から水を霧状に吹き付けて製膜したサンプルは、製膜終了時の温度が最も低くなった。

製膜直後の温度は 45 rpm の条件が 646 °C と最も高い数値となった。冷却剤に空気、低温窒素ガス、液体窒素、水シャワーを用いた場合の製膜終了直後の温度はそれぞれ、523 °C、617 °C、519 °C、453 °C となった。特に冷却剤における気化熱が 2250 kJ/kg と最も大きな水を用いた水シャワーをかけながら製膜したサンプルは 453 °C と最も低い数値を示した。

図 4 に各条件で作製したサンプルの外観写真を示す。45 rpm で作製したサンプルは基板上に白色の堆積物が確認された。その他の条件で作製したサンプルにも基板には白色の堆積物が確認された。また、堆積物には大きな剥離やクラックなどの損傷は確認されなかった。この観察結果から冷却剤を導入しても外観的な損傷は観察されず、2700 °C の高温の酸水素フレーム中でも剥離のない耐熱性、耐熱衝撃性を有する膜であることがわかった。

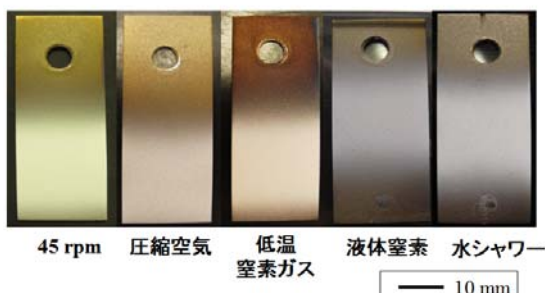


図 4 作製された試料の外観

図 5 に各条件で作製したサンプルの XRD プロファイルを示す。各条件で作製したサンプルではすべて同様なピークが確認された。今回、ピークの帰属には Y_2O_3 結晶の立方晶 (ICDD カード : 00-041-1105) を用いた。よって全ての作製条件において立方晶系の Y_2O_3 の結晶相が含まれていることが示された。また、ピーク位置のシフトも確認されなかったため、冷却剤の有無や種類によって結晶構造には変化がないことが示された。XRD プロファイルの (222) の半値幅とシェラー式を用いて粒子の結晶子サイズを算出した。Table 3-1 に得られた Y_2O_3 膜の結晶子サイズの算出結果を示す。まず 45 rpm で作製した Y_2O_3 の結晶子サイズは 635.8 nm であった。冷却剤に空気、低温窒素ガス、液体窒素、水シャワーを用いた場合の結晶子サイズの大きさはそれぞれ 587.3 nm、635.8 nm、605.3 nm、579.9 nm であった。結晶子サイズは冷却剤に水シャワーを用いた場合が最も小さく 579.9 nm となった。

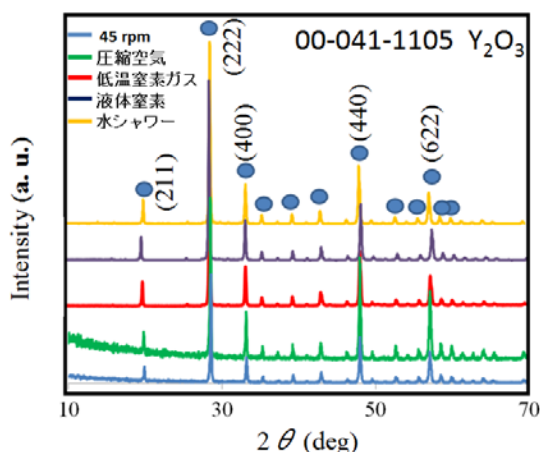


図 5 各条件で作製した試料の XRD プロファイル

図 6 に各条件で作製したサンプルの表面 SEM 像を示す。まず 45 rpm で作製した Y_2O_3 膜の表面上には数～十数 μm 程度の球状粒子や多数の気泡を有する堆積物、扁平したスプラット状の堆積物が多数確認された。その他の条件で作製した Y_2O_3 膜にも 45 rpm と同様な堆積物が観察された。また水シャワーを加えて作製した Y_2O_3 膜は堆積物の形状はが 45 rpm と同等であったが、球状や多数の気泡を含む堆積物の割合は減少した。

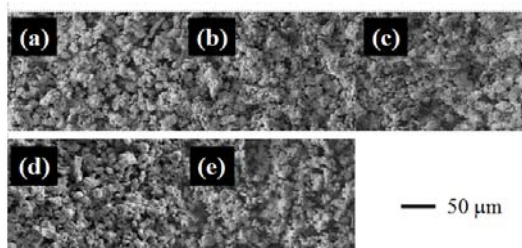


図 6 各条件で作製した試料の SEM 表面像

図 7 に各条件で作製したサンプルの断面 SEM 像を示す。45 rpm で作製したサンプルには膜中に気孔を含んでいることが観察された。この気孔は 45 rpm で作製した条件以外のその他のサンプルでも確認された。しかし、各条件によって膜中の気孔の割合や膜厚は、様々であった。Table 3-2 に各条件での断面 SEM 像から算出した膜厚及び膜中に含まれる 2 次元気孔率を示す。まず 45 rpm で作製したサンプルの膜厚は 89.1 μm 、膜中の 2 次元気孔率は 33.1 % であった。冷却剤に空気、低温窒素ガス、液体窒素、水シャワーを導入して作製したサンプルは膜厚はそれぞれ 53.4 μm 、71.2 μm 、36.9 μm 、42.7 μm となり、膜中の 2 次元気孔率はそれぞれ 30.2 %、37.2 %、36.4 %、22.8 % となった。今回作製した中で、冷却剤に液体窒素を用いて作製したサンプルの膜厚が 36.9 μm と最も薄くなった。一方、冷却剤に水シャワーを用いて作製したサンプルの 2 次元気孔率が 22.8 % と最も緻密な膜が形成された。また、どの条件で

作製したサンプルにも断面 SEM の観察結果からは界面や膜中での剥離やクラックなどの損傷は確認されなかったため、この 2 次元気孔率は膜表面から膜中への開気孔と膜中に含まれている閉気孔のみで構成された値となっている。

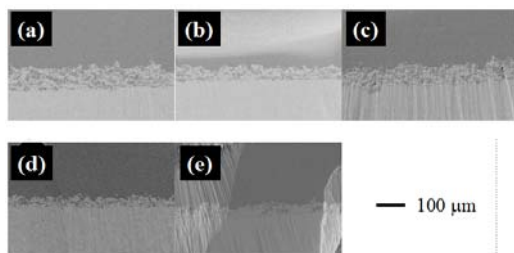


図 7 各条件で作製した試料の SEM 断面像

表 1 に各条件の試料の断面 SEM から観察された堆積物の膜厚、気孔率、粒子の扁平率を算出した結果を示す。45 rpm の条件での扁平率は 58.7 % であった。冷却剤に空気、低温窒素ガス、液体窒素、水シャワーを用いた場合の扁平率はそれぞれ 64.9 %、53.8 %、70.9 %、65.8 % であった。45 rpm で作製した Y_2O_3 と比較して冷却剤に空気、液体窒素ガス、水シャワーを用いて製膜を行った Y_2O_3 は扁平率が上昇した。さらに冷却剤に最も温度の低い液体窒素を用いて製膜した Y_2O_3 の扁平率は 70.9 % と最も緻密な膜となった。

一方で、気孔率は 45 rpm の条件では 33.1 % であった。冷却剤に空気、低温窒素ガス、液体窒素、水シャワーを用いた場合の気孔率はそれぞれ 30.2 %、37.2 %、36.4 %、22.8 % であった。

表 1 各条件で作製した試料の膜厚、気孔率、扁平率

作製条件	膜厚 [μm]	気孔率 [%]	扁平率 [%]
45 rpm	89.1	33.1	58.7
圧縮空気	53.4	30.2	64.9
低温窒素ガス	71.2	37.2	53.8
液体窒素	36.9	36.4	70.9
水シャワー	42.7	22.8	65.8

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

1. K. Komatsu, A. Nakamura, A. Kato, S. Ohshio, I. Toda, H. Saitoh, "Blue phosphor synthesized with Eu-containing strontium aluminate by reaction on single crystalline magnesia", 査読有 Phys. Stat. Solid. (c) 12 (6) (2015) 809-813.

2. K. Komatsu, T. Sekiya, A. Toyama, T. Shirai, A. Nakamura, S. Ohshio, I. Toda, H. Muramatsu, H. Saitoh, "Synthesis of $(Y,E)O_3$ films from multiple-nuclei EDTA(Y,Er)H complexes by flame spray method", 査読有 Mater. Trans. 57 (1) (2016) 70-74.

[学会発表] (計 3 件)

1. K. Komatsu*, D. Enkin, K. Abe, T. Kosuta, Y. Ikeda, A. Nakamura, S. Ohshio, H. Saitoh, Heat-shock properties on Y_2O_3 films synthesized with metal ethylenediamine tetraacetic acid complex, International thermal spray conference, 2016.5.10-12 Shanghai (China).

2. K. Komatsu, A. Toyama, T. Sekiya, T. Shirai, A. Nakamura, I. Toda, S. Ohshio, H. Muramatsu, H. Saitoh, Flame-sprayed Y_2O_3 films having thermal-shock resistance with metal EDTA complexes, International thermal spray conference, 2016.5.10-12 Shanghai (China).

3. K. Komatsu*, T. Shirai, A. Toyama, T. Iseki, D. Enkin, A. Nakamura*, Y. Li, H. Muramatsu, H. Saitoh, Densification of metal oxide films synthesized from a metal complex by flame apparatus, International thermal spray conference, 2016.5.10-12 Shanghai (China).

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ <http://hts.nagaokaut.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

齋藤秀俊 (Hidetoshi Saitoh)

長岡技術科学大学大学院工学研究科教授

研究者番号：80250984