創立80周年記念特集「材料科学の変遷と展望~社会からの要求に応えて~」

水溶液腐食研究に関する課題と展望

武藤 泉* 菅原 優** 原 信義*

1. はじめに

金属材料の環境劣化の一つである水溶液腐食の研究は,安 全で安心な社会を形成するために不可欠である.また,耐食 材料は,社会・産業インフラを支える重要な構成要素となっ ており,我々の豊かな社会生活を支えている基盤であ る⁽¹⁾⁽²⁾.本稿では,最近の水溶液腐食の研究手法と腐食現象 の理解の進展について,鋼の孔食とすき間腐食を中心に概説 する.そのうえで,今後の水溶液腐食の研究と耐食材料開発 を展望する.

2. 腐食現象解析技術の進歩と研究課題

水溶液腐食の研究は、現在、マクロ的な現象解析からミク ロ・ナノレベルでの反応機構解析へと、視点が急速に変化し つつある⁽³⁾⁻⁽⁵⁾.従来は、1 cm×1 cm 程度の試験面に対し て、溶解速度や腐食生成物の性状などを計測してきた.しか し、近年、解析対象のサイズが桁違いに小さくなってきてい る.以下に、具体例を示す.

(1) 原子オーダーでの構造解析と組成分析

約30年ほど前に、電気化学走査型トンネル顕微鏡(Electrochemical Scanning Tunneling Microscope, EC-STM)⁽⁶⁾⁽⁷⁾が開発され、水溶液中での金属表面をナノレベルで in situ 解析できるようになった. Cu, Ni, Ag, Co, Pd などの溶解挙 動が原子・分子レベルで観察されており、溶解時のステップ やテラスの役割が解明されている⁽⁸⁾⁽⁹⁾.しかし, EC-STM により原子オーダーで溶解挙動を観察には、原子レベルで平 坦な表面を作り、そこを出発点とする必要がある.このた め、腐食と呼べるような反応速度が大きな溶解現象を観察す ることは事実上不可能である.そこで, ex situ 解析ではあ るが,高い解像度と組成分析ができる点が評価され,収差補 正型走査型透過電子顕微(Aberration-corrected Scanning Transmission Electron Microscope, STEM)⁽¹⁰⁾⁻⁽¹³⁾やアトム プローブ電界イオン顕微鏡(Atom Probe Field Ion Microscope, AP-FIM)⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾による解析が着目されている.

図1および2は,SUS304ステンレス鋼(Fe-18Cr-8Ni)の 大気中で生成した不働態皮膜の断面(格子像)とエネルギー分 散型X線分析(Energy dispersive X – ray spectrometry, EDS)の結果である⁽¹⁰⁾.図2から,不働態皮膜はFeが濃化 した外層と、Cr が濃化した内層から構成されることが分か る. そのうえで図1の格子像に着目すると, 外層の格子は 乱れていることから、H₂O分子などとの反応により生成し た腐食生成物のようなものではないかと推察される.一方, 内層と下地金属との間に格子整合性があるようにも見える. 大気中生成皮膜の場合、内層は腐食生成物というよりも、酸 化皮膜と捉えるべきものかも知れない. これに対し, 水溶液 中で不働態皮膜を生成させた場合には、内層も完全にアモル ファス的な構造になるとの報告がある⁽¹²⁾. さらに, NやNi はステンレス鋼の不働態皮膜中には存在しないことも報告さ れている(11)(13). 点欠陥の輸送や塩化物イオンの侵入など, 不働態皮膜の局部破壊に関する理論(16)には数種類のものが 提唱されているが、図1のような原子の直接観察から再検 証すべき時代に到達していると思われる.

AP-FIM に関しても,普通鋼やステンレス鋼の粒界偏析 起因の腐食現象の解析に活用されている⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾.これら原子 レベルでの解析手法は,材料表面の代表的な部分を解析して いることが前提であり,試験片作製には注意が必要である. しかし,不働態皮膜などの原子配列を想像で描くしかなかっ た時代に比べると隔世の感がある.

(2) 局部電気化学現象の解析

実用材料表面には非金属介在物や結晶粒界など、不均一な

* 東北大学大学院工学研究科;教授 ** 東北大学大学院工学研究科;助教(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-02) Challenges and Prospects in Corrosion Science and Technology; Izumi Muto, Yu Sugawara and Nobuyoshi Hara(Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai)

Keywords: corrosion, pitting, crevice corrosion, passive film, micro-electrochemistry, chemical imaging, corrosion resistant steel 2016年3月30日受理[doi:10.2320/materia.56.175]



図1 SUS304 ステンレス鋼表層部の高解像度 STEM 像⁽¹⁰⁾.



図 2 SUS304 ステンレス鋼表面の断面 STEM 像と EDS 組成 分析結果⁽¹⁰⁾.

要因が多数存在している.このため、これら個々の反応サイ トの電気化学特性を把握することが、腐食現象の理解には不 可欠である.近年,直径100 µm ほどの微小領域の電気化学 計測を行い、腐食の起点と思われる部分の耐食性を解析する 手法が一般化しつつある.この技術は,非金属介在物を起点 とする孔食発生機構の解析に特に有効である. Suter らは, 内径 2~200 µm ほどのガラス細管に水溶液を満たし、これ を試料表面に密着させ、MnS 系介在物が存在するステンレ ス鋼の微小領域のアノード分極曲線を計測した⁽¹⁷⁾⁻⁽¹⁹⁾.こ れにより、MnS がステンレス鋼の不働熊域でアノード溶解 することが,孔食発生のトリガーであることを見出した. Chiba らは、光学顕微鏡観察とマイクロ電気化学計測を同時 に行うことを発案し、100 µm×150 µm ほどの領域を残し試 料表面を絶縁性樹脂で被覆し,水浸対物レンズ(倍率:× 100)を用いて30フレーム/s で動画を撮影するシステムを開 発している⁽²⁰⁾⁻⁽²³⁾.図3は、微量S添加型SUS304(Fe-18Cr-8Ni) 鋼の 0.1 M NaCl 水溶液中におけるアノード分極



図3 (a) SUS304 ステンレス鋼の 0.1 M NaCl 水溶液中にお ける MnS 系介在物を含む微小領域のアノード分極曲線 (298 K), (b) 分極前および (c) 分極後の MnS 周辺の光 学顕微鏡写真⁽²¹⁾.

曲線と、分極前後の電極面の光学顕微鏡写真である(M: mol·m⁻³,以下同様)⁽⁴⁾⁽²¹⁾.分極曲線には,0.33 V(vs. Ag/ AgCl, 3.33 M KCl, 以下同様)よりも高い電位に緩やかな電 流増加が観察される. ここが MnS のアノード溶解域であ る.この溶解域で電流の急上昇が二回生じている.電流の急 上昇はピット(孔食)の発生によるものである.図中Aは 0.41 V で発生し、その後自発的に成長を停止した再不働態 化性ピットであり、図中Bは0.51Vで発生し、その後大き く成長した成長性ピットである.図4に, in situ リアルタ イム観察の結果の一部を示す⁽⁴⁾⁽²¹⁾. MnS系介在物の周囲に 見られる多数の球状のものは気泡である. これらは、MnS の溶解に伴い生じるが組成は不明である.再不働態化性と成 長性のピットは、いずれも MnS/鋼境界から発生している. 詳細に見ると、再不働態化性ピットでは、発生直後の0.5s は半球状であるが、電流値が低下した1s後には、多角形 (方位性ピット)になる.成長性ピットも発生直後の0.5sは 半球状(矢印)である.その後,発生点の外側に新たな凹みが 現れ(5s, 矢印), これが大きく成長し MnS をえぐるように 大きな侵食になる.成長性ピットの場合,0.5 sから5 sの 間,表面的には侵食形態は変化しない.しかし,この間もア ノード電流が継続して計測されていることから、ステンレス 鋼内部で溶解が継続していることが分かる.このため,5s 以降, 鋼表面が陥没するように凹み状の侵食が現れる. この



図4 MnS系介在物を起点とする孔食発生過程の in situ リアルタイム観察.図中の数字は経過時間および電位と電流(21).



図5 ステンレス鋼のすき間腐食発生過程における pH と塩化物イオン濃度の蛍光イメージング⁽²⁴⁾.

凹みがさらに大きく成長し,鋼板を貫通し液漏れなどを引き 起こす腐食損傷となる. ピットが MnS/鋼境界から発生する 原因や,それが再不働態化性ピットになるのか,それとも成 長性ピットになるのかの解析が行われ,現在では MnS 系介 在物を起点とする孔食発生機構の全容がほぼ解明されてい る⁽²⁰⁾⁻⁽²³⁾.

マイクロ電気化学システムを用いた in situ リアルタイム 観察の最大の利点は、電極面全体を観察できる点にある.こ のため、電流や電位といった電気化学信号が、電極面内のど の部分の溶解反応を反映したものであるかを、画像から比較 的高い精度で推定できる.このため、金属組織と腐食反応と の関係を定量的に解析することができる.

(3) ミクロ液性変化の可視化

ミクロ・ナノレベルでの腐食発生に関連した液性変化を検 出するために,化学イメージング(Chemical imaging)の技 術が利用されている.化学イメージングとは,化学種の空間 的な分布を計測する技術であり,化学マッピング(Chemical mapping)とも呼ばれる.ラマン分光法,可視・紫外分光 法,赤外分光法,蛍光分光法などにより,化学種を特定し, その濃度分布を映像化する手法である.

Nishimoto らは、pH と塩化物イオン濃度を同時に可視化 できる蛍光物質を見出し、これを石英板に塗布したイメージ ングプレートを開発している⁽²⁴⁾.図5 および6は、ステン レス鋼のすき間腐食発生時の腐食状況とpH および塩化物イ オン濃度の経時変化を示したものである。蛍光イメージング プレートをすき間形成材として、pH 3.0 に調整した 0.01 M NaCl 水溶液中における Fe-18Cr-10Ni-5.5Mn ステンレス鋼 のすき間腐食発生過程を解析したものである。腐食の発生に 先だち、すき間内では低 pH 化と塩化物イオンの濃縮が徐々







に進行する.図6より、低pH化と塩化物イオンの濃縮は、 同時に進行していることが分かる.そして,突然,局部的な 点状の溶解領域が出現し,これと共に急激な強酸性化と塩化 物イオンの高濃度化が起こり、すき間内溶液は4Mを超え る濃HClに相当する組成に変化する.従来,このような急 激な変化は想定されていなかった. pH と塩化物イオン濃度 は急激に変化することはなく、NaCl水溶液から濃HClへ, ゆっくりと組成変化が進行するものと漠然と考えられてい た.しかし、化学イメージングを適用することで、すき間腐 食の発生には、臨界 pH と臨界塩化物イオン濃度が存在する 可能性が示されている⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾.ステンレス鋼のすき間腐食の 発生はピット発生によるものある. ピットは不働態溶解によ り弱酸性化したすき間内で微量の塩化物イオンの濃縮により 発生する.そして、ピット発生により短時間に多量の金属イ オンが局部的に放出されるため、大きな pH 低下と多量の塩 化物イオンの濃縮がもたらされる.その結果,脱不働態化 pH を下回る強酸性の領域がピット周辺部へと広がり、すき 間腐食の成長が開始するという考え方が提案されてい る⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾. すき間腐食に対する材料選定や寿命予測において は,脱不働態化 pH が最も重要なパラメータであるとされて きた. しかし,その妥当性については,議論の余地が残され ている.

なお、金属から溶出したイオン種の分布を計測する手法と して、走査型電気化学顕微鏡(Scanning electro-chemical microscopy, SECM)も有用である.これは、溶出イオンに 加え、金属表面の電気伝導性なども可視化できる技術であ る.高速なマッピング技術の開発など、今後の技術革新が望 まれる.

3. 耐食材料の進歩と研究課題

腐食研究の視点が、マクロからミクロ・ナノレベルへ移行 したことに伴い、耐食材料の開発研究においても課題や疑問 が浮き彫りにされつつある.以下、代表的な耐食材料につい て、最近の研究と今後の課題について述べる.

(1) 高耐食めっき鋼板

溶融 Zn-Al めっき鋼板は耐食性に優れるため建築分野を 中心に広く利用されてきたが、近年、さらに耐食性の高い Zn-Al-Mg 系めっき鋼板が開発され用途が拡大している. Zn-6Al-3Mg⁽²⁶⁾とZn-11Al-3Mg⁽²⁷⁾が代表的なめっき組成 である.これらのめっき層は単相ではない. 直径 5 µm ほど の粒状のAlリッチな初晶と、その間を埋めるZn/Al/ MgZn₂の三元共晶組織から構成されている.三元共晶組織 は、各相のサイズが1µm以下であり、非常に微細な構造を 有している. 犠牲防食の観点からは、Alは6mass%以上、 Mgは3mass%程度が好適であると言われているが、Mgの 添加量を変化させると、金属組織も変化する. この場合、腐 食・溶解特性と金属組織とは密接に関連しているのではない かと推定される⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾. Mgの添加効果としては, Mgを含 む腐食生成物が鋼表面でのカソード反応を阻害する作用を発 揮していることが重要であると考えられているが、めっき層 の溶解挙動を含め防食機構の全貌解明が望まれる.

(2) 高耐食ステンレス鋼

ステンレス鋼が発明されて約100年が経過したが、高耐食 化に向けた技術開発は今も継続中である.ステンレス鋼の優 れた耐局部腐食性は、Cr成分が濃縮した不働態皮膜に起因 している.したがって、Cr添加量を増やすことが高耐食化 の基本である.しかし、Crはステンレス鋼の製造性を著し く低下させる.このため、Cr量増加による高耐食化は、省 資源・環境負荷軽減という現代社会の要請に逆行するもので ある.そこで、Cr以外の元素で耐食性を補う新しい高耐食 ステンレス鋼が開発され実用化されている.高窒素マルテン サイト系ステンレス鋼⁽³¹⁾が、その代表例である.

ところで、マイクロ電気化学計測によれば、たとえ普通の ステンレス鋼であっても、介在物や偏析などが存在しない微 小領域であれば、海水を上回る高濃度の NaCl 水溶液中で も、孔食が生じないことが示されている.図7は、SUS304 ステンレス鋼の MnS 系介在物を含まない微小領域の NaCl

水溶液でのアノード分極曲線である(22).先の図1とは異な り,3M NaCl 水溶液中でも孔食は発生しない. 文献値⁽³²⁾と の比較によると,介在物が存在しない領域の耐孔食性は, SUS316 ステンレス鋼(Fe-17Cr-12Ni-2.5Mo)を大きく上回 るものである.上述した高窒素マルテンサイト系ステンレス 鋼や、Sn添加フェライト系ステンレス鋼におけるNやSn が、どのようなメカニズムで耐孔食性を向上させているのか 興味深い研究対象である. それら添加元素が, 不働態皮膜を 強化しているのか、それとも介在物などを起点として発生す る局部腐食の反応に影響しているのか、今後の研究成果に期 待したい. また, 従来はステンレス鋼の耐食性を低下させる と考えられていた C についても,低温浸炭により固溶状態 でCを添加すると耐孔食性が向上することが分かってきて いる(33)(34). 常識にとらわれずに, 高耐食化の原理を見直す 必要がある. 今後は、局部腐食を引き起こす金属組織学的な 要因解明を進めつつ、高耐食化に有効な新たな添加元素を見 出すことが重要であると思われる.

(3) 超高耐食材料

古くから,アモルファス合金と超高純度金属は,きわめて 高い耐食性を示すことが知られている⁽³⁵⁾⁽³⁶⁾.いずれも,夢 の超高耐食材料である.用途はまだ限定的ではあるが,着実 に実用化が進みつつある.アモルファス合金は,熱的に準安 定なため,腐食環境中で不働態化に不要な金属の溶解が促進 され,しかも不働態皮膜中に耐食金属イオン種が残存・濃縮 することで高い耐食性を示すとされている⁽³⁵⁾.超高純度金 属は,緻密で安定な不働態皮膜が形成されるため高い耐食性 を示すとされている⁽³⁷⁾.しかし,いずれも最新のミクロ・ ナノレベル解析法を利用し,高耐食化の機構をさらに深く掘 り下げてみる価値がある.超微結晶合金⁽³⁸⁾も含め,次世代 を担う超高耐食材料として,継続的な基盤研究の推進が重要 である.これらの材料には,我々が解き明かすべき耐食機能 の本質が隠されていると思う.





特

集

水溶液腐食研究の展望

材料科学の発展に対し,電子顕微鏡と電子線マイクロアナ ライザ(Electron Probe Micro Analyzer, EPMA)が果たして きた役割は大きい. ミクロ組織と元素分布の情報を組み合わ せ, 組織の形成機構や材料特性を考察することは材料研究に おける基本である.しかし,腐食・防食学や水溶液化学にお いては状況が異なる.電子線は水溶液により散乱される.こ のため、低真空走査電子顕微鏡(Low-vacuum Scanning Electron Microscope, LVSEM)や大気圧走査電子顕微鏡(Atmospheric Scanning Electron Microscope, ASEM)を用いて も、水溶液中の金属表面を高解像度で鮮明な画像として観察 することは困難である. さらに,水溶液中に溶け出した金属 イオンの濃度分布を EPMA のように手軽にマッピングする ことも現状では不可能である.しかし、上述したように、ナ ノレベルでの腐食反応機構を金属組織と結びつけて解析する ためには,光学顕微鏡を超える高い分解能で,水溶液中にお いて鮮明な画像(動画)を撮影し、しかも in situ で組成分析 を同時に実施する必要がある. さらに, 腐食現象を電気化学 的に解析するためには、電位と電流の分布を可視化すること も必要である.近年、Tsujiらにより、共焦点三次元蛍光X 線分析法⁽³⁹⁾⁽⁴⁰⁾による水溶液中イオン種の化学イメージング が試みられているが、今後の発展が期待される技術である.

おわりに 5.

学生や若い研究者にとって、腐食・防食学は、社会的ニー ズは高いものの,学術的にはやや魅力に欠ける学問のようで ある. 耐食性の研究は,工学的には重要であるが,最先端の 学問ではないという印象らしい.しかし,逆の見方をすれ ば、先人が踏み込むことができなかった未知の領域が残され ており,新技術や新理論の出現を社会が待ち望んでいるとい うことである.本稿が若者の挑戦心をかき立て、この分野に 若い英知が集い、水溶液腐食の学理がさらに進展することを 願っている.

文 献

- (1) M. Stratmann and M. Rohwerder: Nature, 410(2001), 420-423.
- 原 信義:材料と環境, 63(2014), 132-137. (2)
- (3) 武藤 泉, 菅原 優, 原 信義: Electrochemistry (電気化学 および工業物理化学), 79(2011), 954-958.
- (4) 千葉亜耶, 武藤 泉, 菅原 優, 原 信義: 表面科学, 36 (2015), 18-23.
- (5) V. Maurice and P. Marcus: Electrochemistry at the Nanoscale, ed. by P. Schmuki and S. Virtanen, Springer Science+ Business Media, New York, NY, (2009), 377-406.
- (6) R. Sonnenfeld and P. K. Hansma: Science, 232(1986), 211-213.
- $(\,7\,)\,$ K. Itaya and E. Tomita: Surf. Sci., $\mathbf{201}(1988),\,L507\text{--}L512.$
- (8) O. M. Magnussen, M. R. Vogt, J. Scherer and R. J. Behm: Appl. Phys. A, 66 (1998), S447-S451.
- (9) D. Zuili, V. Maurice and P. Marcus: J. Electrochem. Soc., 147 (2000), 1393-1400.
- (10) E. Hamada, K. Yamada, M. Nagoshi, N. Makiishi, K. Sato, T. Ishii, K. Fukuda, S. Ishikawa and T. Ujiro: Corros. Sci., 52 (2010), 3851 - 3854.
- (11) M. Kumagai, S.-T. Myung, H. Yashiro and Y. Katada: J. Power Sources, 210(2012), 92–95.

- (12) K. Oh, S. Ahn, K. Eom, K. Jung and H. Kwon: Corros. Sci., 79 (2014), 34-40.
- T. Li, Li Liu, B.Zhang, Y. Li, X. Wang and F. Wang: (13)Electrochem. Commun., 52(2015), 80-84.
- (14) A. Atrens, J.Q. Wang, K. Stiller and H. O. Andren: Corros. Sci., 48(2006), 79-92.
- (15) 小松篤史, 本岡隆文, 牧野 政, 野際公宏, 上野文義, 山本 正弘:材料と環境, 63(2014), 98-103.
- (16) H.-H. Strehblow and P. Marcus: Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, Third Edition, ed. by P. Marcus, CRC Press, Boca Raton, FL, (2012), 349-393.
- (17) H. Bohni, T. Suter and A. Schreyer: Electrochim. Acta, 40 (1995), 1361-1368.
- (18) T. Suter and H. Böhni: Electrochim. Acta, 42(1997), 3275-3280.
- (19) T. Suter and H. Böhni: Analytical Methods in Corrosion Science and Engineering, ed. by P. Marcus and F. Mansfeld, CRC Press, Boca Raton, FL, (2006), 649–696. (20) I. Muto, Y. Izumiyama and N. Hara: J. Electrochem. Soc. **154**
- (2007), C439–C444.
- (21) A. Chiba, I. Muto, Y. Sugawara and N. Hara: J. Electrochem. Soc., 159(2012), C341–C350.
- (22) A. Chiba, I. Muto, Y. Sugawara and N. Hara: J. Electrochem. Soc., 160(2013), C511-C520.
- (23) A. Chiba, I. Muto, Y. Sugawara and N. Hara: Mater. Trans., 55 (2014), 857-860.
- (24) M. Nishimoto, J. Ogawa, I. Muto, Y. Sugawara and N. Hara: Corros. Sci., 106 (2016), 298-302.
- (25) T. Kaji, T. Sekiai, I. Muto, Y. Sugawara and N. Hara: J. Electrochem. Soc., 157 (2012), C289–C297.
- (26) 小松厚志, 泉谷秀房, 辻村太佳夫, 安藤敦司, 橘高敏晴: 鉄 と鋼, 86(2000), 534-541.
- (27) 森本康秀, 黑崎将夫, 本田和彦, 西村一実, 田中 暁, 高橋 彰, 新頭英俊:鉄と鋼, 89(2003), 161-165.
- (28) 辻村太佳夫:日新製鋼技報, No. 92 (2011), 1-8.
- (29) 下田信之, 植田浩平, 久保祐治: 新日鉄住金技報, 第398号 (2014), 61-64.
- (30) 成田修二, 濱野修次, 清水哲也: 電気製鋼, 77(2006), 171-178.
- (31) 秦野正治,松山宏之,石丸詠一朗,高橋明彦:まてりあ,51 (2012), 25-27.
- (32) 吉井紹泰, 前北杲彦:日新製鋼技報, No. 39 (1978), 75-86.
- (33) F. J. Martin, E. J. Lemieux, T. M. Newbauer, R. A. Bayles, P. M. Natishan, H. Kahn, G. M. Michal, F. Ernst and A. H. Heuer: Electrochem. Solid-State Lett., **10**(2007), C76-C78. (34) A. Chiba, S. Shibukawa, I. Muto, T. Doi, K. Kawano, Y.
- Sugawara and N. Hara: J. Electrochem. Soc., 162(2015), C270-C278.
- (35) K. Hashimoto, P.-Y. Park, J.-H. Kim, H. Yoshioka, H. Mitsui, E. Akiyama, H. Habazaki, A. Kawashima, K. Asami, Z. Grzesik and S. Mrowec: Mat. Sci. Eng. A-Struct., 198(1995), 1 - 10.
- (36) 安彦兼次:まてりあ, 52(2013), 259-265.
- (37) 杉本克久,松田史朗,一色 実,江島辰彦,井垣謙三:日本 金属学会誌, 46(1982), 155-161.
- (38) R. K. Gupta and N. Birbilis: Corros. Sci., 92(2015), 1-15.
- (39) K. Tsuji and K. Nakano: X-Ray Spectrom., 36(2007), 145-149.
- (40)辻 幸一,平野新太郎,八木良太,中澤 隆,秋岡幸司, 荒井正浩, 土井教史:鉄と鋼, 100(2014), 897-903.

****** 武藤 泉

- 1988年 新日本製鐵㈱入社
- 2003年 新日鐵住金ステンレス㈱入社
- 東北大学大学院工学研究科助教授、准教授を経て 2005年
- 2014年1月より現職,博士(工学)
- 専門分野:材料電子化学,腐食·防食学
- ◎鉄鋼・アルミニウム合金など金属材料の水溶液腐食と高耐食化に関する教 育・研究に従事.

武藤 泉



菅原 優

原 信義