

平成 29 年度修士論文

# 微生物機能を利用した銅結晶体析出法

指導教員 松井 正仁 准教授

平成 29 年度

三重大学大学院 工学研究科 博士前期課程  
物理工学専攻 ナノプロセッシング研究室

野口 孝生

# 目次

第 1 章	緒論	- 1 -
第 2 章	実験方法	- 3 -
2.1	観察および測定装置の概要	- 3 -
2.2	供試材および試験片	- 17 -
2.2.1	供試材	- 17 -
2.2.2	試験片	- 19 -
2.3	試験海水	- 19 -
2.4	試験方法	- 22 -
2.4.1	クランプ法	- 22 -
2.4.1.1	釣り糸によるクランプ法	- 22 -
2.4.1.2	クランプなし	- 23 -
2.4.2	試験装置	- 24 -
2.4.3	試験記号	- 24 -
2.4.4	試験手順	- 26 -
2.4.4.1	標準試験	- 26 -
2.4.4.2	滅菌試験	- 26 -
2.4.4.3	銅板間にかかる力の影響	- 27 -
2.4.4.4	マスク板と海水接触面積の影響	- 28 -
2.4.4.5	基板と海水接触面積の影響	- 29 -
2.4.4.6	銅イオン濃度の影響	- 30 -
2.4.4.7	マスク板海水側表面粗さの影響	- 30 -
2.4.4.8	基板海水側表面粗さの影響	- 30 -
2.4.4.9	試験片を一段追加することの影響	- 30 -
2.5	研磨方法	- 30 -
2.6	析出粒子評価法	- 30 -
第 3 章	実験結果および考察	- 33 -
3.1	滅菌試験	- 33 -
3.1.1	実験条件	- 33 -

3.1.2	実験結果および考察	-33-
3.2	簡易クランプ試験	-35-
3.2.1	実験条件	-35-
3.2.2	実験結果および考察	-35-
3.3	銅板間にかかる力の影響	-41-
3.3.1	実験条件	-41-
3.3.2	実験結果および考察	-41-
3.4	マスク板と海水接触面積の影響	-47-
3.4.1	実験条件	-47-
3.4.2	実験結果および考察	-47-
3.5	基板と海水接触面積の影響	-52-
3.5.1	実験条件	-52-
3.5.2	実験結果および考察	-52-
3.6	銅イオン濃度の影響	-58-
3.6.1	実験条件	-58-
3.6.2	実験結果および考察	-58-
3.7	マスク板海水側表面粗さの影響	-65-
3.7.1	実験条件	-65-
3.7.2	実験結果および考察	-65-
3.8	基板海水側表面粗さの影響	-70-
3.8.1	実験条件	-70-
3.8.2	実験結果および考察	-70-
3.9	試験片を一段追加することの影響	-74-
3.9.1	実験条件	-74-
3.9.2	実験結果および考察	-74-
3.10	pHおよび溶存酸素濃度，銅イオン濃度の測定	-84-
3.10.1	pHの測定結果	-84-
3.10.2	溶存酸素濃度の測定結果	-87-
3.10.3	銅イオン濃度の測定結果	-89-
3.11	微生物の観察	-92-
3.11.1	生物顕微鏡による観察結果	-92-
3.11.2	SEMによる観察結果	-93-

第 4 章 結論

-98-

参考文献

-100-

謝辭

-102-

## 第1章 緒論

近頃、地下資源の枯渇が顕著化しており、近代産業に不可欠な貴金属やレアメタルの確保が重要となっている。これらの背景から、廃棄物として出された携帯電話や家電、パソコンに含まれる貴金属やレアメタルを鉱山に見立てた都市鉱山が注目されている。都市鉱山からの有価金属の回収は、特定の金属だけを回収する技術や採算の問題点から、ほとんど進んでいない。資源が乏しい日本では、未利用資源からの有価金属回収が重要であると考えられ、微生物機能を活用した新たな技術開発が試みられている。微生物は、古くから酒や納豆といった主に食品の分野において、広く親しまれてきた生き物である。微生物は、地球上で最も存在量が多い生き物である一方で、我々人類が確認している割合は3%にも満たないとも言われている。未だ発見されていない微生物の中には、予想を超える機能が隠れている<sup>(1)</sup>。

そこで、本研究室では微生物の機能を利用した微生物処理法（バイオプロセッシング）に着目した。微生物機能には、①低エネルギー消費、②高エネルギー効率、③低コスト、④機能の多様化といったメリットがあり、微生物を利用したバイオテクノロジーは工業技術として大変有用であると言える。

近年の研究例として、菊地ら<sup>(2)</sup>による微生物の反応を利用した金属の除去加工(第2報)銅の場合、岡田ら<sup>(3)</sup>によるバイオマシニングにおける加工メカニズムの解明および加工速度向上に関する試み、多川<sup>(4)</sup>による嫌気性微生物を活用した難分解性廃水処理技術の開発や、仲山ら<sup>(5)</sup>による濃縮海水中の金属回収に有用な海洋性マンガン酸化細菌バシラス族 NI-1 株の分離、鶴田ら<sup>(6)</sup>による微生物を用いた水溶液からのセシウム、コバルト、ストロンチウムなどの金属イオンの除去(安定化・無害化,循環型廃棄物処理技術)、若井<sup>(7)</sup>による金属材料が患う微生物感染症、平野<sup>(8)</sup>らによる被覆材を用いた酸素低減処理による開放型蓄熱水系の軟鋼と銅の腐食抑制さらには Istiyanto, Jos<sup>(9)</sup>らによる特定微生物と銅のバイオマシニングに関する研究、Ruben-Donati, Edgardo<sup>(10)</sup>らによる好熱性微生物のバイオリーチングの研究、Cojocar, Anca<sup>(11)</sup>らによるステンレス鋼と純銅のバイオコロージョンに関する研究が報告されている。

本研究室ではこれまで微生物の材料生成機能に着目し、海洋微生物を利用して微細粒子を析出させるバイオデポジション（Micro-Biogenic Deposition, MBD）の研究を行ってきた。これは中川<sup>(12)</sup>によって発見されたもので、微生物酸化処理を行った無酸素銅板の基板の酸化被膜上に、銅結晶が析出する現象である。堀場<sup>(13)</sup>は、中川により発見されたこの現象に対する微生物の関わりおよび酸化膜と析出粒子の分析を行った。その結果、基板の酸化および MBD 試験に最適な温度条件を見出し、さらに EPMA 分析および EDX 分析によって、析出した結晶が複数の結晶体からなる純銅の結晶体であることを確認した。また、山口<sup>(14)</sup>は MBD の再現性を改善するため、MBD が発現する条件を調べた。その結果、MBD に最適な実験方法および実験条件を見出した。さらに、基板の傷に沿った結晶粒子の析出が確認され、この現象を利用すれば、基板上の析出位置の制御およびマスク板を被加工材としたエッチングや表面加工に使える可能性があることが示された。一方で、間柄<sup>(15)</sup>は MBD の試験条

件を再検討した結果、今まで必須であると思われてきた基板の酸化処理の工程を省いても MBD が発現することを見出した。福島<sup>(16)</sup>は今まで必要とされてきた基板酸化処理は MBD 発現の必要条件ではなく、阻害要因であることを示し、今まで MBD が発現しなかった無酸素銅の試験サイズ  $15 \times 15 \text{mm}^2$  も条件によっては析出する事を見出した。藤井<sup>(17)</sup>は海水中の銅イオン濃度、海水量、表面粗さを変えた実験を行った。そして海水量 400mL では高い銅イオン濃度、海水量 80mL では高い銅イオン濃度に加え試験片基板表面が綺麗でなめらかといった条件で MBD が発現しやすい事や、クランプは MBD 発現の阻害要因である事、MBD プロセスには海水中に生息する桿菌・短桿菌・球菌のいずれかが関与している事を発見した。深見<sup>(18)</sup>は無酸素銅の基板、マスク板のフィルタ側の表面粗さを変化させた実験を行い、表面粗さが小さいほど析出量が増加し、さらに同一基板上の半分のフィルタ側の表面粗さを変化させた実験では表面粗さの小さい部分のみで析出がみられ、析出箇所が制御できる可能性があることを見出した。また、異なる銅板による析出量の違いについて検討するために、C1020-H と C1020-1/2H を用いて実験を行ったところ、材料の違いではなく表面粗さの影響であることを見出した。好田<sup>(19)</sup>はりん青銅をマスク板、基板にした実験を行い、EPMA の定量分析より析出粒子は純銅であること、析出粒子のサイズはりん青銅の方が無酸素銅よりも大きいことを発見した。また、りん青銅のマスク板、基板のフィルタ側と海水側の表面粗さを変化させた実験では、表面粗さが小さい方が MBD が促進されることを見出した。吉川<sup>(20)</sup>は新しいクランプ法としておもりによるクランプを行ったところ、MBD が発現しないことを発見した。クランプを行わず、試験片を釣り糸 4 本の上のせたものと直接ビーカーに接触させたものを比較した結果、直接ビーカーに接触させたものの方が析出量が減少し、マスク板の海水側をポリプロピレン製のフィルムで遮蔽した実験では、析出は見られたが、標準試験に比べて少なくなるという結果から基板、マスク板両方の海水側の海水との接触面積が MBD に影響を及ぼすことを見出した。川口<sup>(21)</sup>はりん青銅と無酸素銅のフィルタ側、海水側の表面粗さを同じにして比較した結果、無酸素銅の方が析出量が多いことを見出した。また、析出粒子がフィルタに付着することがあり、りん青銅と無酸素銅を比較した結果、りん青銅の方がフィルタに付着する割合が大きくなることを発見した。

本研究では、無酸素銅板を用いた MBD (バイオデポジション) において、滅菌試験、簡易クランプ法の確立、銅板間にかかる力の影響、海水接触面積の影響、海水側表面粗さの影響、試験片を一段追加することの影響、pH および溶存酸素濃度、銅イオン濃度の影響、関与する微生物について検討した。

## 第2章 実験方法

### 2.1. 観察および測定装置の概要

本研究では海水の塩分濃度を測定するため、図 2.1 に示す電気伝導率計（東亜電波工業製 CM-31P）を使用した。電気伝導率セルは Electrode holder を用いて図 2.2 のように精製水中に浸して保管する。

pH および溶存酸素濃度の測定には、図 2.3 に示す pH メータ（東興化学研究所製 TPX-999i）および図 2.4 に示す溶存酸素メータ（東興化学研究所製 TOX-999B）を使用した。また、海水の銅イオン濃度の測定には図 2.5 に示すパックテスト(共立理化学研究所製 WAK-Cu)を使用した。



図 2.1 電気伝導率計の外観写真



図 2.2 Electrode holder の保管方法





図 2.3 pH メータ計の外観写真

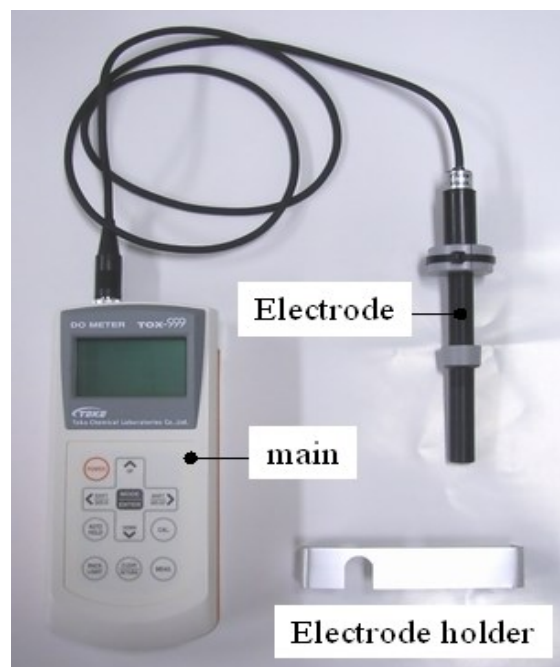


図 2.4 溶存酸素メータの外観写真



図 2.5 パックテストの外観写真

微生物および金属試験片表面の観察および分析には、図 2.6 に示す生物顕微鏡（オリンパス製 BHS-323）、図 2.7 に示す金属顕微鏡（オリンパス製 BH2-UMA）、図 2.8 および図 2.9 に示す走査型電子顕微鏡 SEM（日本電子製 JSM-T330A）を使用した。また試験片表面の凹凸を測定するため、図 2.10 に示す表面粗さ計（ミットヨ製 サーフテスト SJ-400）を使用した。



図 2.6 生物顕微鏡の外観写真



図 2.7 金属頭微鏡の外観写真



図 2.8 SEM の外観写真



- |                            |                           |
|----------------------------|---------------------------|
| ① 札                        | ② 電源キー                    |
| ③ カメラ                      | ④ ケーブルスイッチ                |
| ⑤ 状態ランプ                    | ⑥ [VENT]・[PUMP DOWN]      |
| ⑦ [HT]                     | ⑧ [FILAMENT]              |
| ⑨ [LSP]・[SPOT]・[YMD]・[PIC] | ⑩ [EXP]・[SLOW1]・[SLOW2]・  |
| [TV]                       |                           |
| ⑪ [BRIGHTNESS]・[CONTRAST]  | ⑫ [ACB]・[ASD]・[AFD]・[AFT] |
| ⑬ [ALIGN]・[RESET]・[DFU]    | ⑭ [STIGMATOR]             |
| ⑮ [FOCUS]                  | ⑯ [IMAGE SHIFT]           |
| ⑰ [MAGNIFICATION]          | ⑱ [SHUTTER]               |
| ⑲ [PHOTO TIME]             |                           |

図 2.9 SEM 各部の説明図



図 2.10 表面粗さ計の外観写真

図 2.11 に生物顕微鏡による観察システムの系統図を示す。生物顕微鏡で得られた映像を CCD カメラ（オリンパス製 CS520MD）で電気信号に変換して転送し、TV モニタ（ソニー製 PVM-2042Q）で映像化して観察した。また、同時にそれを DVD レコーダ（Panasonic 製 DMR-EH50-S）へ入力して DVD-RAM ディスクに記録した。映像の写真はパーソナルコンピュータ（EPSON 製 Endeavor AT920C）の DVD-VR 編集ソフト DVD-Movie Album SE Ver.3.0（Panasonic 製）より得た。

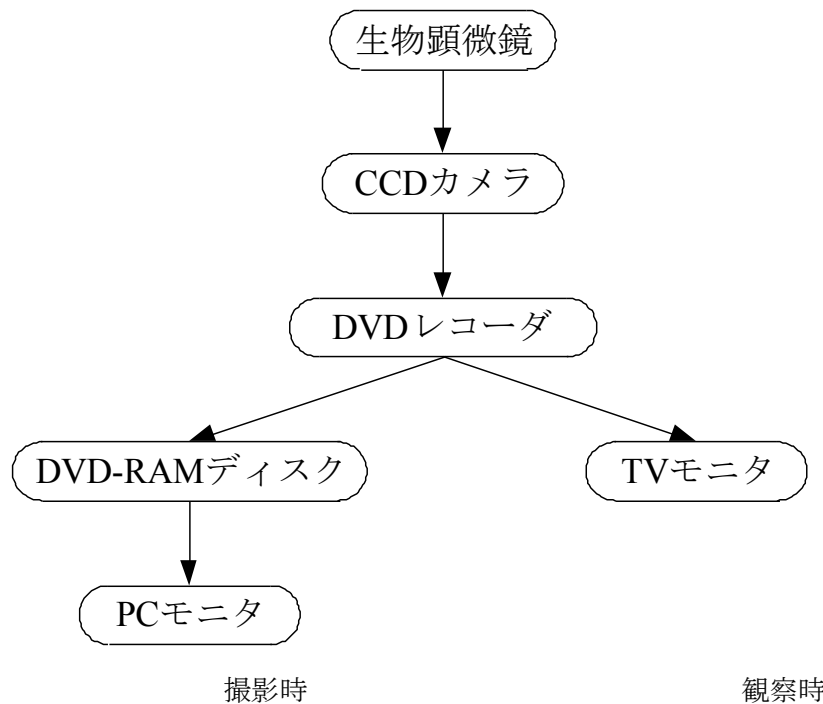


図 2.11 生物顕微鏡による観察システムの系統図

生物顕微鏡の観察方法には位相差法と微分干渉法がある。それぞれの特徴を表 2.1<sup>(22)</sup>に示す。表 2.1 より、位相差法では、厚いサンプルではハローと呼ばれる明るい縁取りが目立ち、分解能が微分干渉法よりも劣る。一方、微分干渉法では、立体感のある明暗、または色のコントラストが付き、立体感のコントラストを微調整でき、ハローがない。これは、微分干渉法では光源から得られる偏光を 2 つに分割し、試料のわずかに異なる 2 点を通り、媒質の屈折率の違いや経路長の差異から位相差が生じるこれらの光を合成すると干渉が起こるからである。図 2.12(a)に示すように、実際に観察する際、位相差法ではハローがあり、分解能が図 2.12(b)の微分干渉法より低く、立体感がないため微生物であるのか判断しづらい。以上のことから微分干渉法を用いることにする。以下に微分干渉法による観察方法を示す。

#### CCD カメラの取り付け

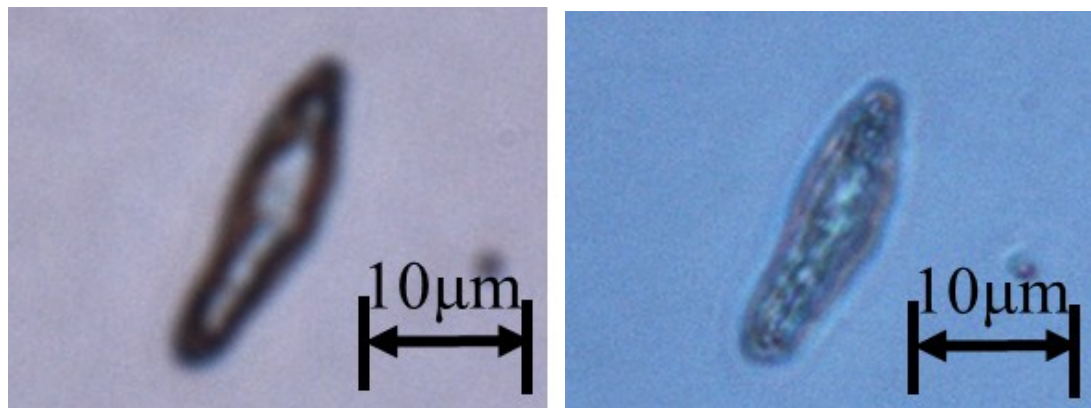
CCD カメラは、図 2.13 に示すように赤の点が手前になり、ネジが右側に来るように取り付ける。CCD カメラ脱着の際には固定しているネジをしっかりと緩めてから行うこと。簡単に取れない場合には無理に力を入れない。

以下の手順で観察用プレパラートを作成する。

1. ピペットを用いてスライドガラスの中央に試料を1滴落とす。
2. カバーガラスを被せる。この時、空気が入らないように傾けながら被せる。

表 2.1 位相差法と微分干渉法の特徴

	微分干渉法	位相差法
コントラストの付き方	サンプルの厚さの勾配にコントラストが付く	サンプルの境界や点にコントラストが付く
像の特性	立体感のある明暗, または色のコントラストが付く	明暗のコントラストが付く 厚いサンプルでは, ハローが目立つ
コントラストの調整/選択	立体感のコントラストを微調整できる	ネガティブコントラストとポジティブコントラストを選択できる
分解能	高い	微分干渉法よりも劣る
適したサンプル	微細な構造から大きな構造まで観察できる サンプルの厚さは数百 $\mu\text{m}$ まで可能	微細な構造の観察に有効である サンプルの厚さは10 $\mu\text{m}$ 程度まで可能
プラスチック容器の使用	不可能	可能



(a) 位相差法

(b) 微分干渉法

図 2.12 位相差法と微分干渉法の違い



図 2.13 CCD カメラの取り付け位置

3. カバーガラスからはみ出した資料を、キムワイブ・JK ワイパーなどで吸い取る。

次に、プレパラートごとに①②を行う（スライドガラスの厚さが 0.8~1.0mm と不安定なため）。その後、③に従って観察を行う。

①光軸合わせ

CCD を表 2.2 のように設定し、鏡筒レンズに当たらないよう気を付けて生物顕微鏡に接続する。

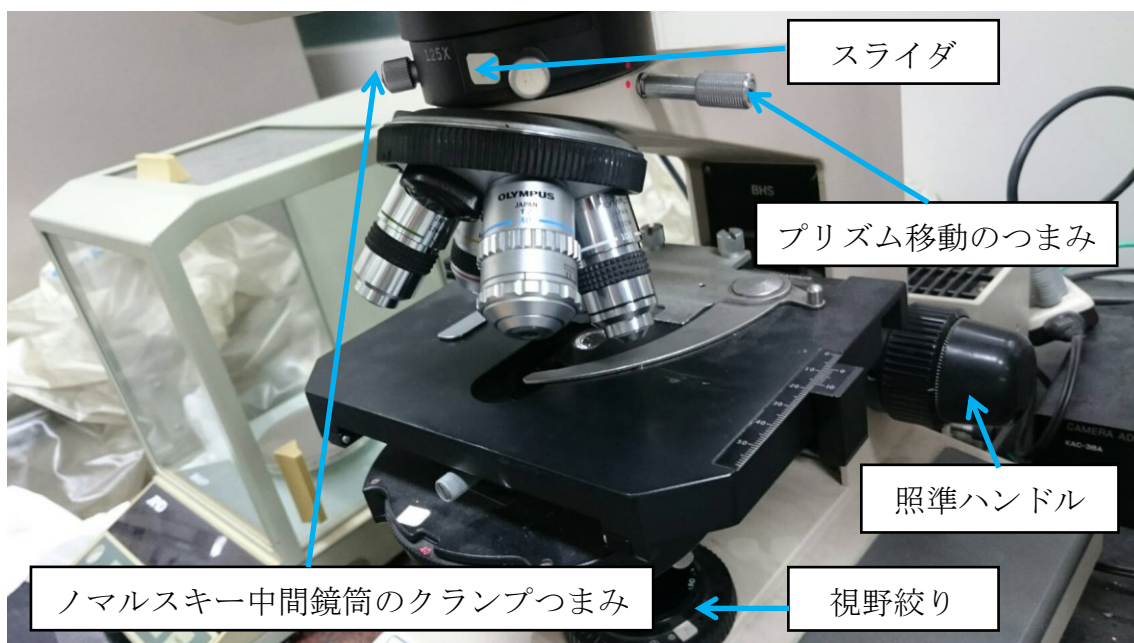
1. 生物顕微鏡の電源を入れる。生物顕微鏡の各箇所の説明を図 2.14, 図 2.15 に示す。
2. ノマルスキー中間顕微鏡のクランプつまみ(図 2.14)を緩めて、スライダ(図 2.14)を引き出す。
3. ノマルスキーコンデンサの挿脱レバー(図 2.15)を右に移動させ、ポラライザ(図 2.15)を光路よりはずす。
4. コンデンサのターレット(図 2.15)を回して、切欠き窓に「0」をあわせ、開口絞り(図 2.15)を全開にする。



表 2.2 CCD の設定

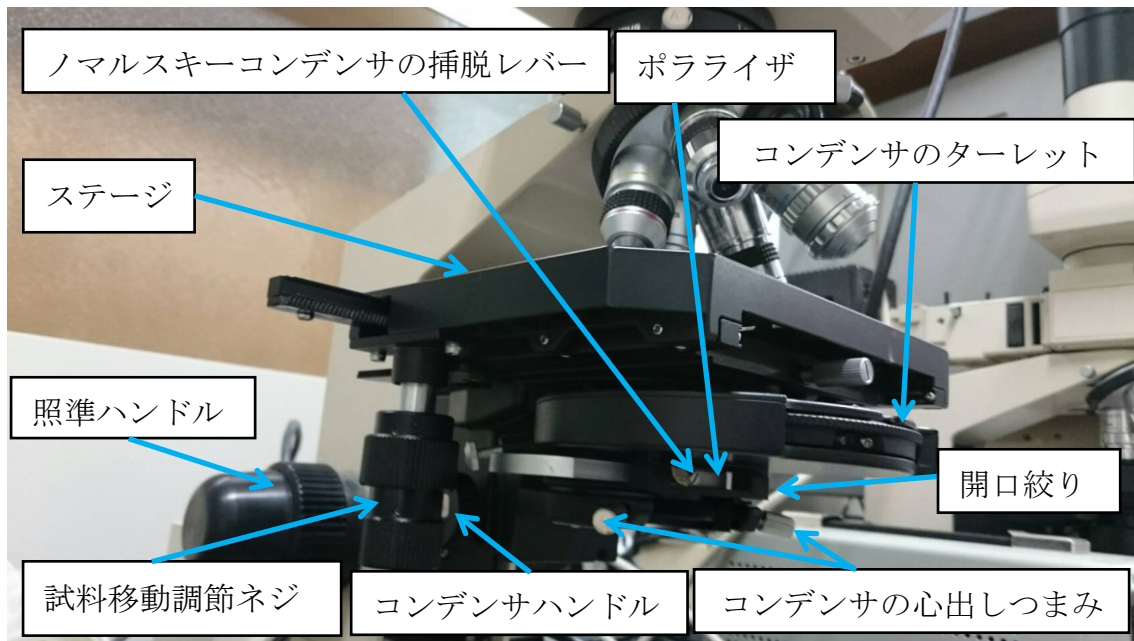
CC	3000° K
GAIN	0dB・・・対物レンズの倍率 10 倍～100 倍（油浸なし） +9dB・・・対物レンズの倍率 100 倍（油浸あり） +18dB・・・対物レンズ 100 倍（油浸なし，見にくいとき）
WHITE BAL : MANU	R : 12 時方向 B : 14 時方向

\* 鏡筒レンズ・・・通常の観察は，最高倍率の 5 倍のレンズで観察．場合に応じて低倍率のものを使用．ただし，使用後は 5 倍のレンズに必ず戻しておく．



照準ハンドル：（外側）微動ハンドル  
（内側）粗動ハンドル

図 2.14 生物顕微鏡の各箇所の説明



試料移動調節ネジ：（上のネジ）奥・手前  
（下のネジ）左・右

図 2.15 生物顕微鏡の各箇所の説明

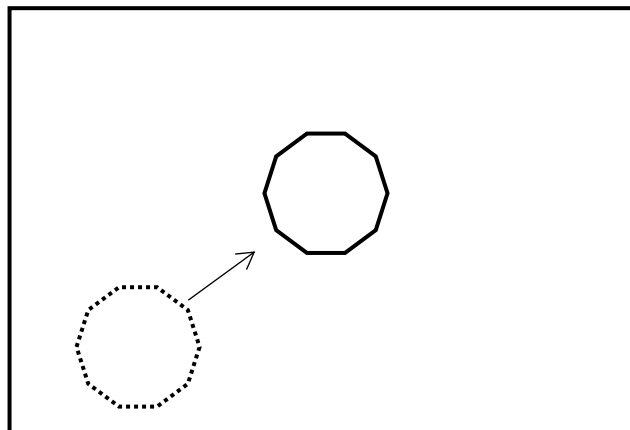


図 2.16 心出し望遠鏡から見える十角形

5. ステージにプレパラートをのせ固定する。
6. 接眼レンズの幅を目の幅と合わせる。
7. 対物レンズ 10 倍で焦点を合わせる。対物レンズにプレパラートが当たらない程度に、照準ハンドルを手前から奥へ回して、ステージをあげる。
8. 照準ハンドルを奥から手前へ回し、ステージを下げながら焦点を合わせる。虚像が見えるので注意してステージが最も低い場所で焦点を合わせる。

表 2.3 光路切換つまみの設定

光路切換つまみのライン	白：接眼レンズ両眼で観察が可能 緑：接眼レンズ右と CCD の両方で観察が可能 赤：CCD カメラで観察が可能。撮影はこの条件で行う
-------------	--

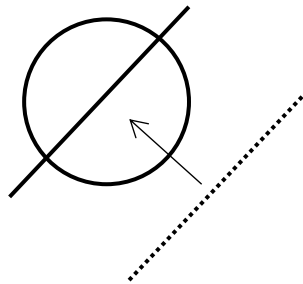


図 2.17 心出し望遠鏡から見える黒線と黒丸

9. 視野絞り(図 2.14)を反時計回りに回して光を絞る。
10. 右の接眼レンズを心出し望遠鏡に切り替えて、コンデンサハンドルで十角形(図 2.16)の外郭がはっきりと見えるように調節する。
11. コンデンサの心出しつまみ(図 2.15)が左右にあるので、つまみを回して図 2.16 のように十角形を中心に移動させる。この時、接眼レンズで観察する場合は接眼レンズから見える視野の中心に十角形を移動させ、CCD で観察する場合はモニタの中心に十角形を移動させる。
12. 右の接眼レンズを外し、内視野絞り(図 2.14)を時計回りに 2 目盛り分置き、コンデンサハンドルで十角形の外郭を再び調節する。
13. 視野絞り(図 2.14)を開き、真ん中から右に 1 つ目のメモリに合わせる。

#### ②プリズム合わせ

1. スライダ(図 2.14)を押し込んでクランプつまみ(図 2.14)を締める。
2. ポラライザのレバー(図 2.15)を左いっぱいに移動させ、ポラライザを光路に入れる。
3. 表 2.3 を参考に光路切換つまみを白のラインに合わせる。

部に見える光の縞を見る。プリズム移動つまみ(図 2.14)を調節して、図 2.17 のように黒丸の真ん中に黒の線が来るようにする。

5. 右の接眼レンズを戻す。この際、レンズに付着したほこりをエアで吹き飛ばす。

### ③試料の観察方法

1. ステージを下げ，対物レンズを任意の倍率(10～40 倍)にセットする.

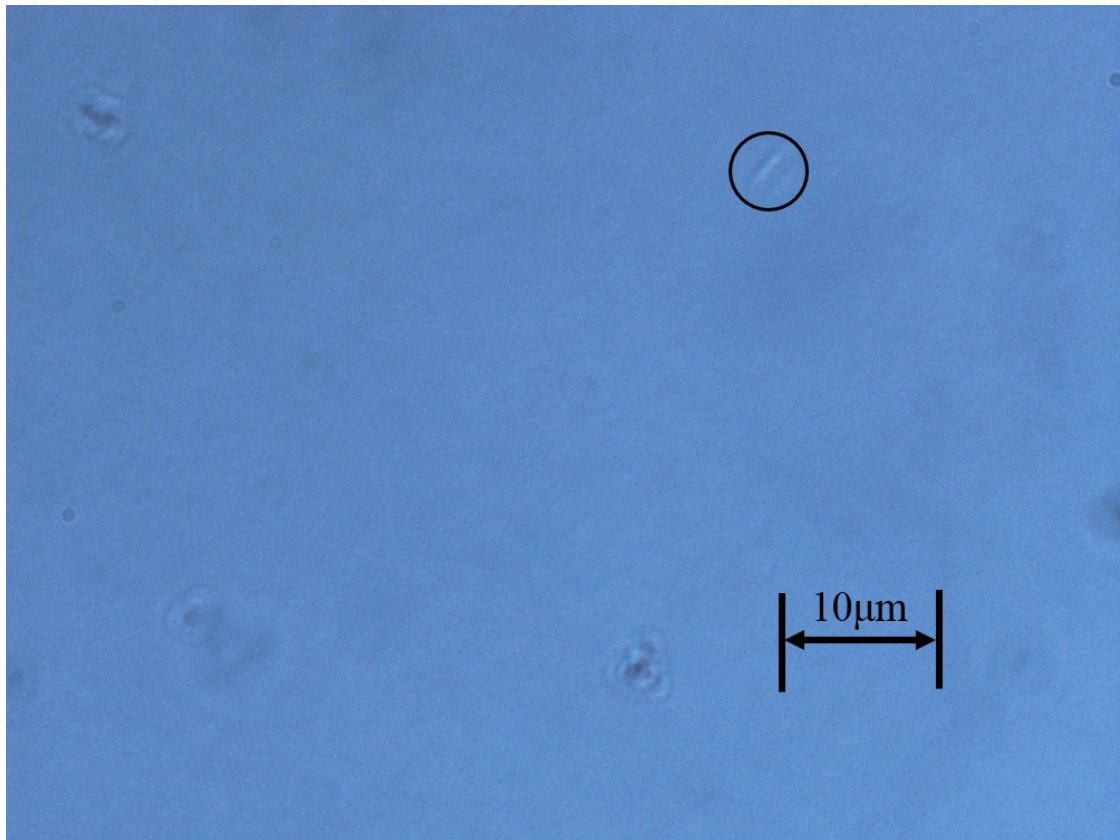


図 2.18 試験後海水で確認された微生物

- \*微分干渉法で観察する場合，使用する対物レンズは「Splan」シリーズ（赤のライン）を使用する.
2. ターレット(図 2.15)の赤の数値を，対物レンズの倍率と同じ数値にする.
  3. 開口絞り(図 2.15)と照度を調節して視野を明るくする.
  4. プリズム移動つまみ(図 2.14)を調節して，視野が青く見やすくなるようにし，資料を観察する.
  5. 観察後，ステージを下げプレパラートを取る.
  6. CCD の設定を元に戻し，照度を下げてから電源を切る.

試験後の海水を対物レンズ 40 倍にして観察を行った．観察結果を図 2.18 に示す.

図 2.19 に金属顕微鏡による観察システムの系統図を示す。このシステムは金属顕微鏡、CCDカメラ（Nikon 製 DS-5M）、カメラコントロールユニット（Nikon 製 DS-L1）、パーソナルコンピュータによって構成されている。パーソナルコンピュータの画像解析ソフト WinROOF Ver.5.04（三谷商事製）を用いることによって画像処理を行うことができる。

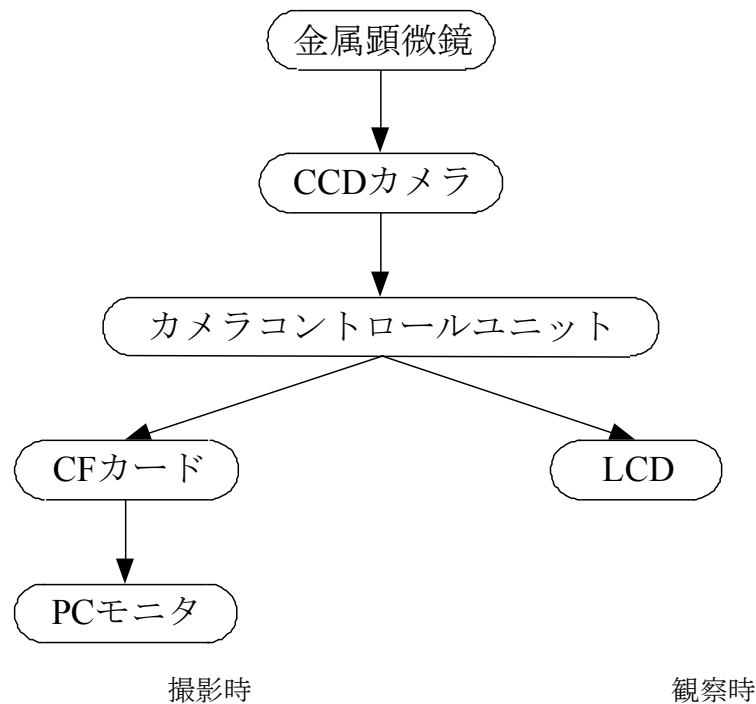


図 2.19 金属顕微鏡による観察システムの系統図

本研究で海水の成分分析のために使用した pH メータ<sup>(23)</sup>、溶存酸素メータ<sup>(24)</sup>、また微生物の観察および金属表面の測定に使用した SEM<sup>(25)</sup>、EPMA<sup>(26)</sup>、金属顕微鏡<sup>(27)</sup>、表面粗さ計<sup>(28)</sup>の使用は好田に基づいて行った。

## 2.2 供試材および試験片

### 2.2.1 供試材

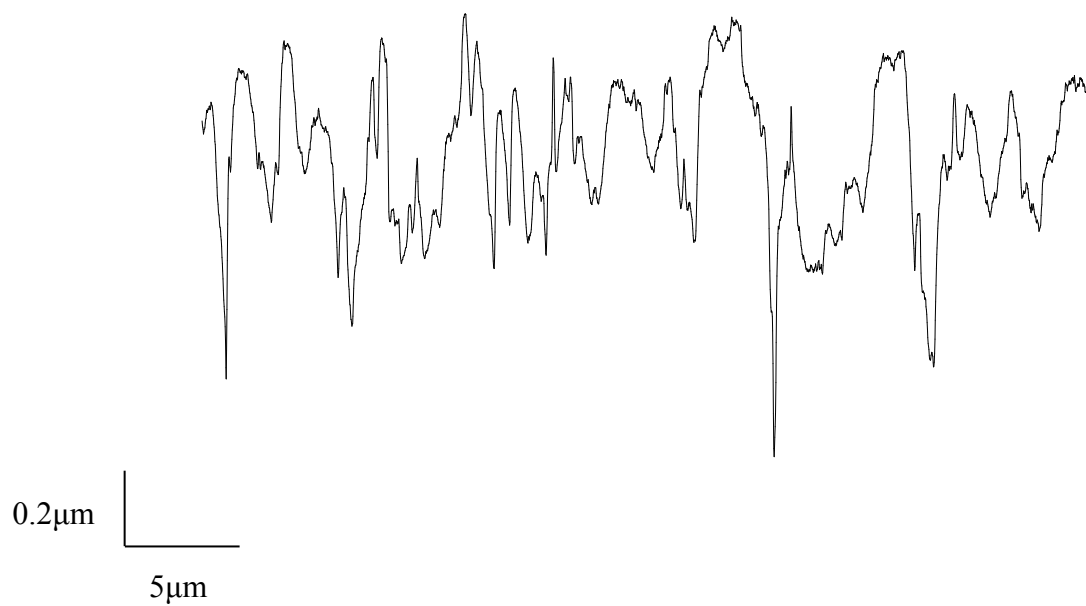
本研究で用いた材料は、市販の無酸素銅板（C1020-1/2H 材）である。無酸素銅の公称板厚は 0.8mm である。供試材の化学的性質を表 2.4 に、機械的性質を表 2.5 に示す。また、供試材の表面粗さ（圧延面）の測定結果を図 2.20、図 2.21 に示す。

表 2.4 供試材の化学的性質

成分 材質	P/%	S/%	Fe/%	Cu/%	Zn/%	Cd /%	Sn/%	Hg /%	Pb/%	others
C1020-1/2H	<3ppm	<8ppm		99.99	<1ppm	<1ppm		<1ppm	<10ppm	

表 2.5 供試材の機械的性質

特性 材質	引張り強さ /MPa	全伸び /%	表面粗さ $Rz$ / $\mu\text{m}$	
			0°	90°
C1020-1/2H	253	25	0.9	1.0

図 2.20 C1020-1/2H 材の表面粗さ測定結果 (0° ;  $Rz=0.9\mu\text{m}$ )

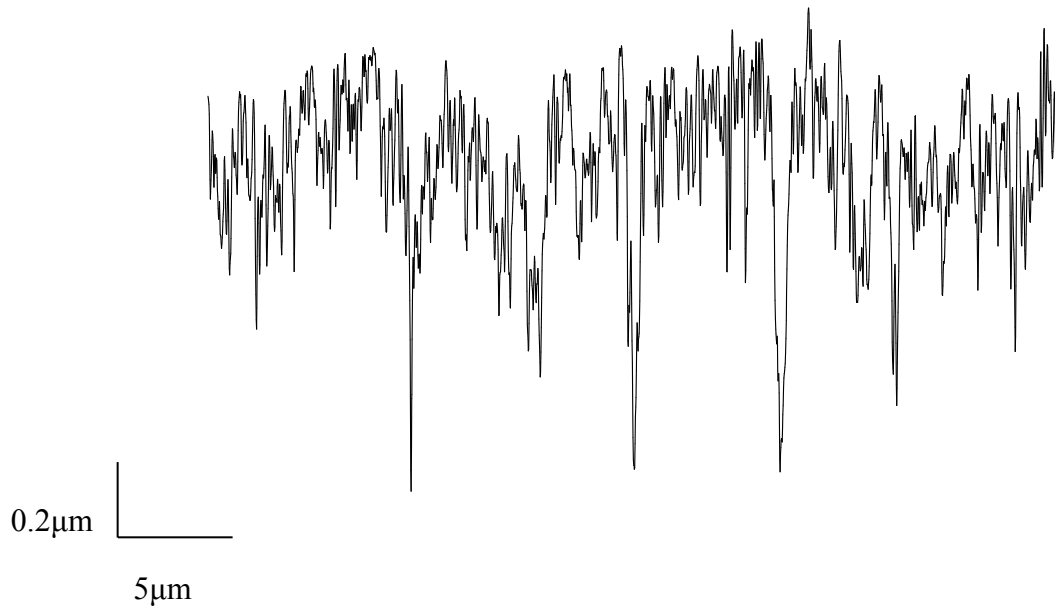


図 2.21 C1020-1/2H 材の表面粗さ測定結果 (90° ;  $R_z=1.0\mu\text{m}$ )

### 2.2.2 試験片

本研究では，試験片を足踏み式シャーリングカッタ（杉浦製作所 102 型）で切断することにより作成した．本研究で使用した試験片の寸法を図 2.22 に示す．

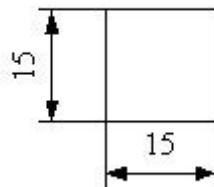


図 2.22 試験片寸法

### 2.3 試験海水

本研究で用いた海水は，津港阿漕浦中防波堤の堤防上（津興港中道北官周辺）から，水面付近の位置で汲み上げ採取したものである．採取場所を図 2.23 に示す．地図は Mie Click Maps (<http://www.gis.pref.mie.jp/index.html>, ダウンロード日 2009 年 12 月 21 日)から引用した．その海水成分条件を知るために，三重県水産研究所浅海定線観測結果<sup>(29)</sup> (<http://www.mpstpc.pref.mie.lg.jp/SUI/suzuka/senkaiteisen/senkaiindex.htm>)を基に 1 年の平均値を求め，これより Stephen C.Dexter<sup>(30)</sup>の提唱した換算式を適用してイオン濃度等を算出した．表 2.6 に三重県水産研究所浅海定線観測結果（2015 年度年間平均値）を示す．



図 2.23 海水の採取場所

表 2.6 三重県水産研究所浅海定線観測結果 (2015 年度年間平均値)

水温	(°C)	19.15
塩分	(‰)	27.97
DO	(ppm)	9.60
pH		8.35
COD	(ppm)	1.01
NH <sub>4</sub> -N	(μg-at./l)	0.84
NO <sub>2,3</sub> -N	(μg-at./l)	1.1
DIN	(μg-at./l)	1.8
PO <sub>4</sub> -P	(μg-at./l)	0.18

※調査データは年度平均値，調査ポイントは地点 8，水深は水温，塩分，DO は 2m，その他は 0m.

換算式とは

$$C' = C \times S / 35$$

ただし S : 海水の塩分濃度 (‰)

C : S = 35 (‰) のときのイオン濃度または分子の濃度

C' : 求めるイオンおよび分子の濃度



であり、これにより  $S$  がわかればその時の各海水成分値が求まる。この換算式によって算出された海水成分データを表 2.7 に示す。この表より、海水中に多く含まれているイオンは順に  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  であることがわかる。参考として塩分濃度が 35‰ のときの海水成分データ<sup>(31)</sup>を表 2.8 に示す。

表 2.7 海水の成分表

成分	濃度 (g/kg)
$\text{Na}^+$	8.60
$\text{K}^+$	0.312
$\text{Mg}^{2+}$	1.03
$\text{Ca}^{2+}$	0.33
$\text{Sr}^{2+}$	0.0064
$\text{Cl}^-$	15.46
$\text{Br}^-$	0.054
$\text{F}^-$	0.00080
$\text{HCO}_3^-$	0.11
$\text{SO}_4^{2-}$	2.12
$\text{B}(\text{OH})_3$	0.0032

表 2.8 参考：海水の主要成分の組成（塩分 35‰）

成分	濃度 (g/kg)	重量百分率 (%)
$\text{Cl}^-$	19.35	55.07
$\text{Na}^+$	10.76	30.62
$\text{SO}_4^{2-}$	2.71	7.72
$\text{Mg}^{2+}$	1.29	3.68
$\text{Ca}^{2+}$	0.41	1.17
$\text{K}^+$	0.39	1.10
$\text{HCO}_3^-$	0.14	0.40
$\text{Br}^-$	0.067	0.19
$\text{Sr}^{2+}$	0.008	0.02
$\text{B}^{3+}$	0.004	0.01
$\text{F}^-$	0.001	0.01
合計		99.99

## 2.4 試験方法

微生物の材料生成機能を利用した材料析出法として、嫌気性環境を人工的に作り、ろ過フィルタを通してマスク材料を基板上に微細粒子として移着させる方法を MBD（バイオデポジション）と呼ぶ。基板にマスク板をフィルタを介して重ね合わせ、海水中に浸漬させ嫌気性細菌を活動させることによりマスク材料を基板に移着・析出させる。この粒子析出法の説明図を図 2.24 に示す。

今回、無酸素銅板を用いた MBD（バイオデポジション）において、滅菌試験、簡易クランプ法の確立、銅板間にかかる力の影響、海水接触面積の影響、海水側表面粗さの影響、試験片を一段追加することの影響、pH および溶存酸素濃度、銅イオン濃度の影響、関与する微生物について検討した。ここでは、MBD の試験装置の概要と基本的な実験手順を述べる。

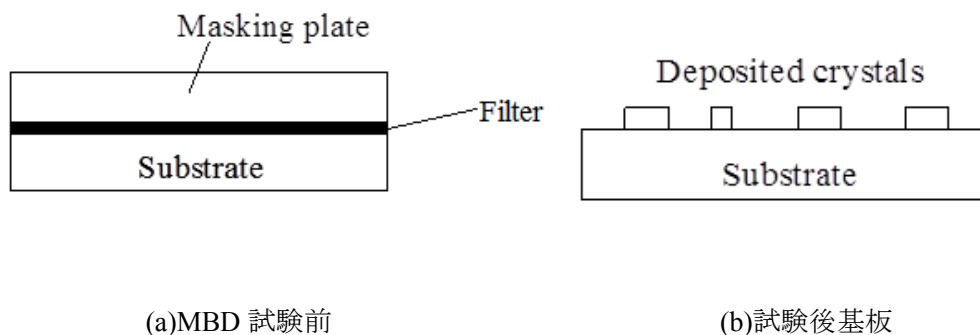


図 2.24 MBD の説明図

### 2.4.1 クランプ法

#### 2.4.1.1 釣り糸によるクランプ法

図 2.25 に示すように試験片を釣り糸を用いてクランプした。釣り糸は YGK よつあみ社製（標準直径 0.235mm）を用いた。十字に糸をかけ、上部でこま結びを行いクランプする。この際、ズレない程度に軽く結ぶのが望ましい。



図 2.25 クランプ後の試験片

#### 2.4.1.2 クランプなし

今回の実験では、釣り糸によるクランプをしない方法でも実験を行った。図 2.26 に示すように釣り糸を直径 10mm のリング状にしたものの上に試験片をのせた。あらかじめ釣り糸をビーカに入れておき、フィルタを挟んだ試験片をその上におき、基板とマスク板がずれないようにゆっくりと海水を注いだ。

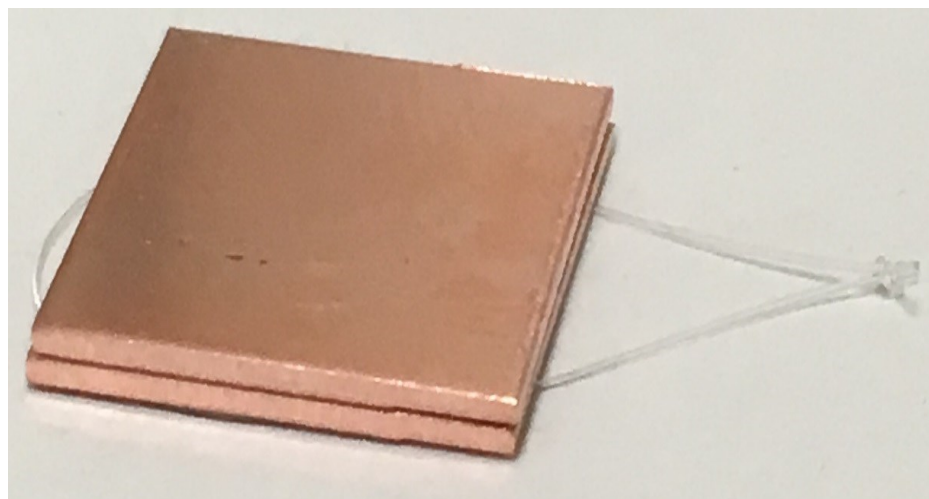


図 2.26 クランプなし

### 2.4.2 試験装置

試験容器には 100mL ビーカを用いた。その中に用意した海水を 80mL 入れ、試験片をビーカの底に浸漬した。海水の蒸発を防ぐため、ビーカはアルミホイルで蓋をした。試験装置の概略図を図 2.27 に示す。有菌試験・滅菌試験ではこれをタグボックス内に置いた。

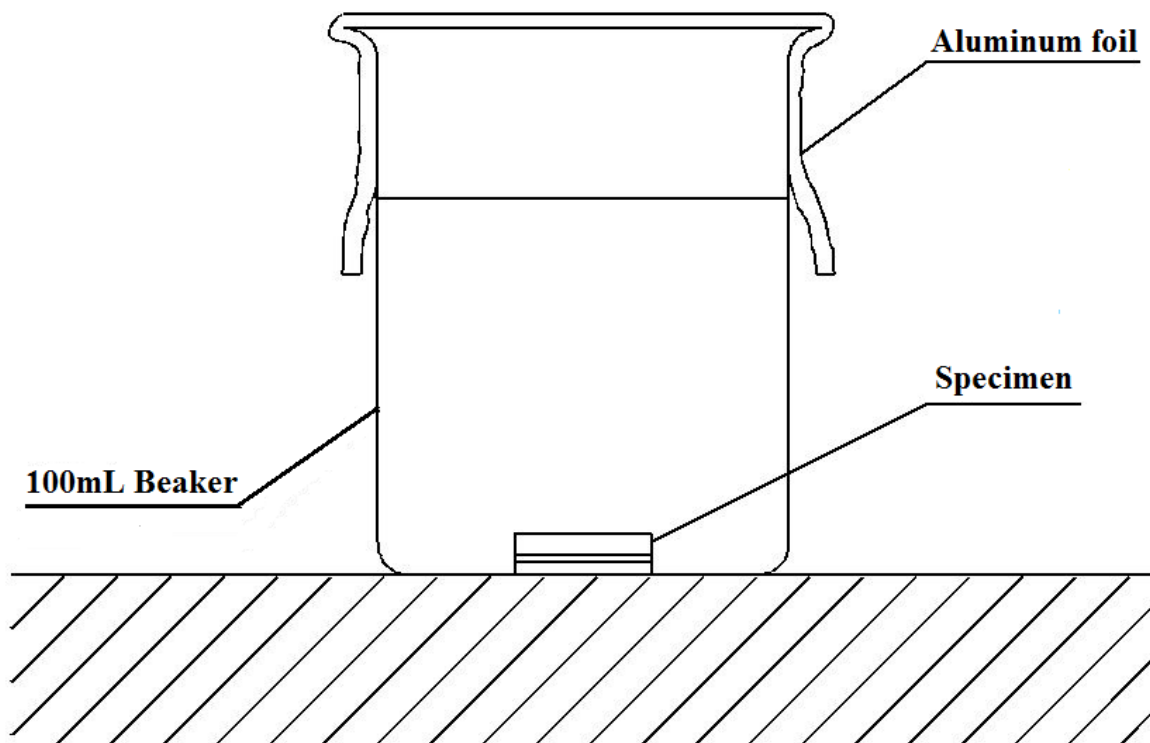


図 2.27 MBD 試験装置概略図

### 2.4.3 試験記号

各実験における試験条件を表すために独自の試験記号を用いた。試験記号の表記方法を図 2.28 に示す。

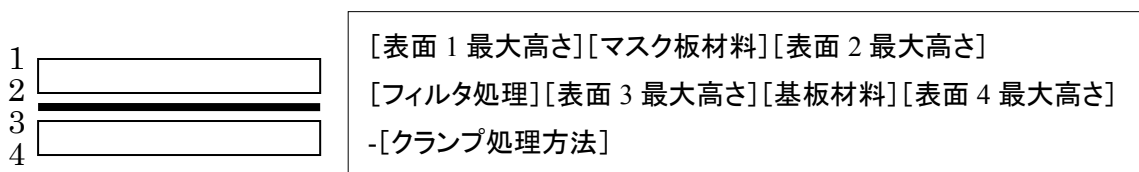


図 2.28 試験記号表記方法

(0.9/1.0) Cu1.6 F 1.6Cu (0.9/1.0) -15C

図 2.29 試験記号概要（無酸素銅をリング状の釣り糸にのせた試験の場合）

リング状の釣り糸の上に試験片をのせた場合の試験記号の例を図 2.29 に示す。  
 「(0.9/1.0)」は表面 1 の最大高さが 0° 方向  $Rz=0.9\mu\text{m}$ , 90° 方向  $Rz=1.0\mu\text{m}$  の圧延面で  
 「Cu」はマスク板材料が無酸素銅であることを示す。次の「1.6」は表面 2 の最大高さが  
 $Rz=1.6\mu\text{m}$  の研磨面, 「F」はフィルタが浸漬処理されていることを示す。次の「1.6」は表  
 面 3 の最大高さ  $Rz=1.6\mu\text{m}$  の研磨面で, 「Cu」は基板材料が無酸素銅であることを示す。  
 「(0.9/1.0)」は表面 4 の最大高さが 0° 方向  $Rz=0.9\mu\text{m}$ , 90° 方向  $Rz=1.0\mu\text{m}$  の圧延面  
 あることを示す。さらに, 試験材料の後にハイフンを挟んでその他の処理条件または実験  
 条件を示す。「C」はリング状の釣り糸の上にのせることを示す。試験片サイズは表記の  
 ないものは  $30\times 30\text{mm}^2$ ,  $15\times 15\text{mm}^2$  の試験片を使用した試験では「15」と表記する。これら  
 の処理条件の記号一覧を表 2.9 に示す。

表 2.9 処理条件の記号表記

	記号	意味
最大高さ ( $\mu\text{m}$ )	(/)	圧延面, (0° 方向/90° 方向)
		加工面
材料	Cu	無酸素銅
フィルタ 処理	F	フィルタ処理有
		フィルタ処理無
処理方法	CL	釣り糸によるクランプ
	C	リング状の釣り糸の上にのせる
	15	試験片サイズ $15\times 15\text{mm}^2$
	G	カバーガラスで遮蔽
	(ion)	銅イオン濃度を上げた海水(5mg/L)を使用
	Cu(n)	無酸素銅板 $15\times 15\text{mm}^2$ を n 枚のせる

## 2.4.4 試験手順

### 2.4.4.1 標準試験

- ① 各試験条件につき後述の研磨方法で説明するように片面を紙やすりで研磨した基板、マスク板をそれぞれ2枚用意する。これらをビーカ内に移し、99%アルコールで浸す。
- ② ビーカを超音波洗浄器（BRANSON 製 B-12）内に置き、1分間超音波洗浄する。
- ③ 十分に汚れを取るためビーカ内のアルコールを新しいものに交換し、最低3回は②を繰り返す。洗浄後各試験片を取り出し、新しいアルコールで表面を拭く。
- ④ 海水は一度ろ紙（Whatman 製 FILTER PAPER 1）でろ過する。
- ⑤ フィルタ（MILLIPORE 社製 MEMBRANE FILTERS 0.22 $\mu$ m）を浸漬する場合は5日間有菌海水中に浸漬し、微生物処理を施す。
- ⑥ 2枚の試験片の間にフィルタを挟み指定されたクランプ方法で試験片をビーカの底にセットする。
- ⑦ 100mL ビーカに有菌海水を80mL入れ、⑥の試験片を浸漬する。
- ⑧ ビーカはタグボックス内に置いて試験を開始した。所定の試験期間経過後、試験片を取り出し観察、測定する。試験後の試験片はデシケータ内に保存する。

### 2.4.4.2 滅菌試験

微生物作用を確認するためには滅菌試験を行う必要があり、それに用いる器具等は全て滅菌しなければならない。本研究ではオートクレーブ（三洋電機製 MLS-2400）を使用した。滅菌条件を表 2.10 に示し、オートクレーブの外観を図 2.30 に示す。滅菌する器具は全て事前に洗浄剤を用いて水洗いし、自然乾燥させた。なおオートクレーブを用いた滅菌試験は好田<sup>(29)</sup>に基づいた手順で行った。

表 2.10 各滅菌装置の使用条件

条件	オートクレーブ
温度(°C)	121
時間(分)	60
備考	圧力(MPa) : 約 0.12
実験器具等	海水 フィルタ 試験装置



図 2.30 オートクレープの外観写真

#### 2.4.4.3 銅板間にかかる力の影響

銅板間にかかる力の影響を調べるために標準試験の手順⑥の際に，図 2.31，図 2.32 に示すようにおもりとしてマスク板と同サイズの無酸素銅板（圧延面）1枚(1.6g)，2枚(3.2g)を上に乗せた試験片を海水に浸漬させ試験を行った．試験片は釣り糸を直径 10mm のリング状にしたものの上に乗せる．

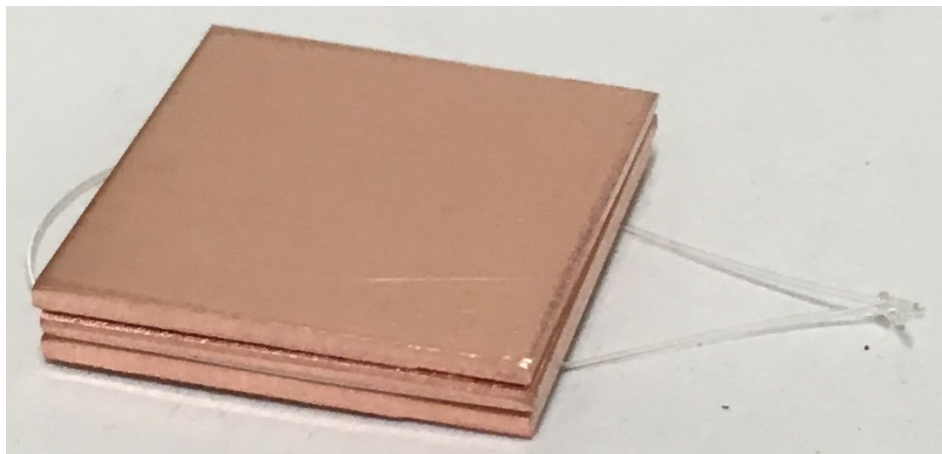


図 2.31 銅板 1 枚のせる

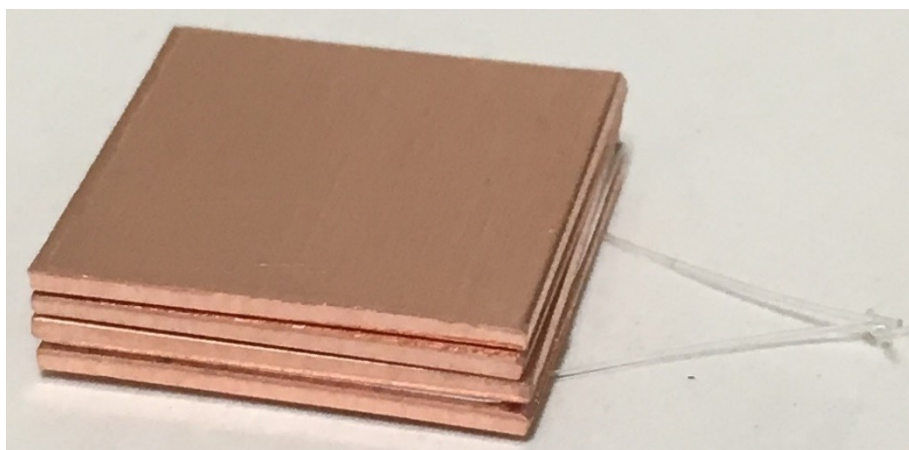


図 2.32 銅板 2 枚のせる

#### 2.4.4.4 マスク板と海水接触面積の影響

標準試験の手順⑥の際に試験片の上に図 2.33 に示すようにガラス板(MATSUNAMI 製 MICRO COVER GLASS, サイズ 22×22 mm<sup>2</sup>, 重さ 0.3g, 厚さ 0.17~0.25mm)を載せて実験を行った.



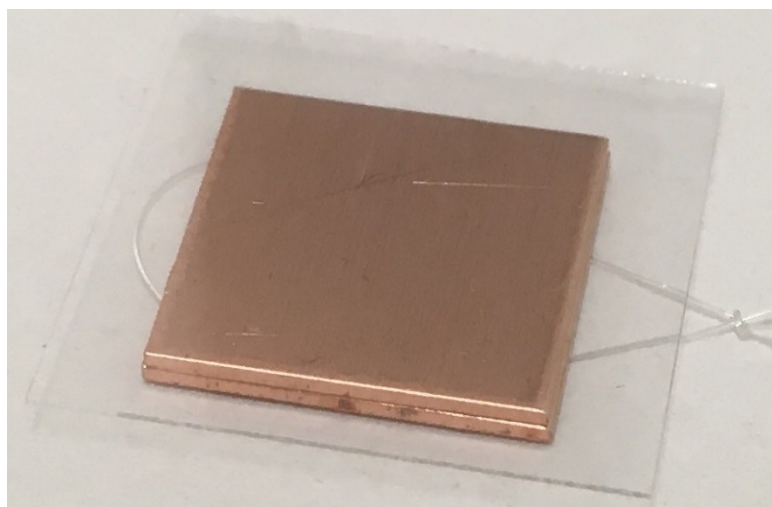


図 2.33 マスク板上面をカバーガラスで遮蔽

#### 2.4.4.5 基板と海水接触面積の影響

標準試験の手順⑥の際に試験片の下に図 2.34 に示すようにガラス板(MATSUNAMI.製 MICRO COVER GLASS, サイズ 22×22 mm<sup>2</sup>, 重さ 0.3g, 厚さ 0.17~0.25mm)を置いて実験を行った.

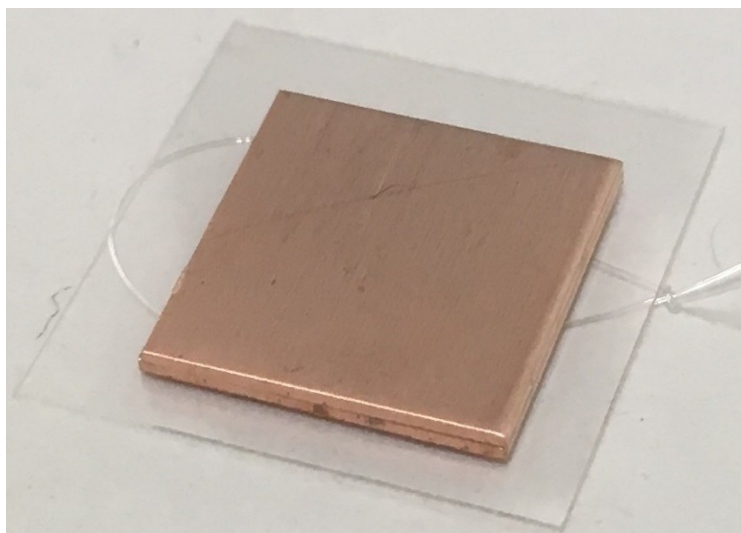


図 2.34 基板下面をカバーガラスで遮蔽

#### 2.4.4.6 銅イオン濃度の影響

2.4.4.4 で示した試験手順に銅イオン濃度を 5mg/L に高めた試験海水を用いて行った。また、銅イオン濃度を高めた試験海水の作製は藤井<sup>(32)</sup>に基づいて行った。

#### 2.4.4.7 マスク板海水側表面粗さの影響

標準試験の手順⑥の際にマスク板の上面の表面粗さを  $Rz=1.6\mu\text{m}$  にして実験を行った。

#### 2.4.4.8 基板海水側表面粗さの影響

標準試験の手順⑥の際に基板の下面の表面粗さを  $Rz=1.6\mu\text{m}$  にして実験を行った。

#### 2.4.4.9 試験片を一段追加することの影響

2.4.4.7 で示した試験手順に微生物処理を施したフィルタを載せ、フィルタ側の表面粗さを  $Rz=1.6\mu\text{m}$  にした  $15\times 15\text{ mm}^2$  の無酸素銅板を載せて実験を行った。

### 2.5 研磨方法

試験片表面状態を変化させるため、試験片をサンドペーパー (P800C-Cw 耐水ペーパー) を用いて表面を研磨した。研磨の方向を一定にしないために 5 分間、円を描くように試験片を動かして研磨を行い、 $Rz=1.6\mu\text{m}$  に仕上げた。試験片表面の酸化を防ぐために実験直前に研磨を行った。

### 2.6 析出粒子評価法

MBD による析出粒子生成量を定量的に評価するため、次の評価法を使用した。析出粒子と基板との色調差 (濃度) に注目し、2 値化画像処理を行なうことで生成量を求めるものである。撮影には図 2.35 に示す金属顕微鏡 (オリンパス製 BH2-UMA, 対物レンズ 10 倍, 接眼レンズ 10 倍) を使用し、画像解析ソフト WinROOF Ver.5.04 (三谷商事製) を利用して粒子数と粒子面積 (投影面積) を測定した。金属顕微鏡像の撮影, WinROOF を用いた画像処理は好田<sup>(33)</sup>に基づいて行った。取り出した試験片の析出粒子測定箇所を図 2.36 に、画像処理前と画像処理後の写真をそれぞれ図 2.37, 図 2.38 に示す。写真は  $640\times 480$  画素で撮影し、実寸は  $1143\times 857\mu\text{m}^2$  (1 画素は  $1.79\times 1.79\mu\text{m}^2$ )。検鏡総面積は  $4.90\text{mm}^2$  である。



図 2.35 画像処理システムの外観写真

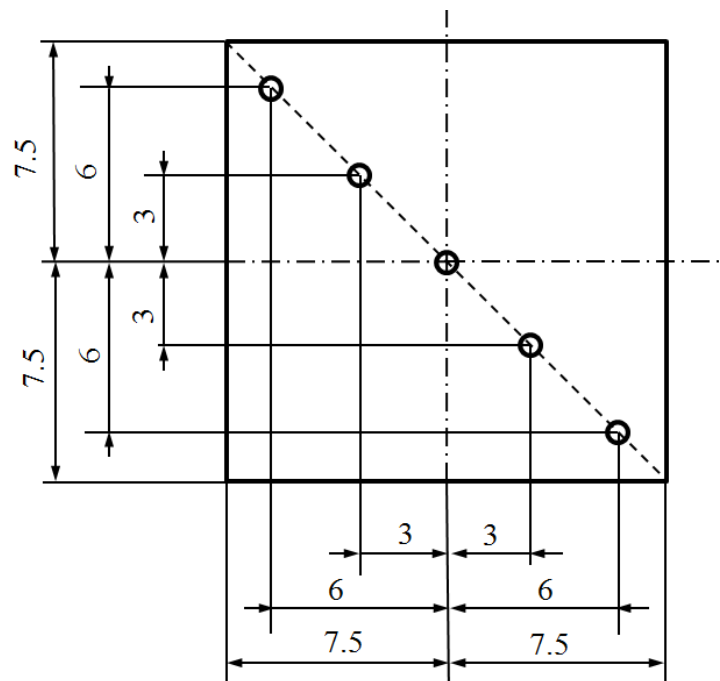


図 2.36 析出粒子測定箇所

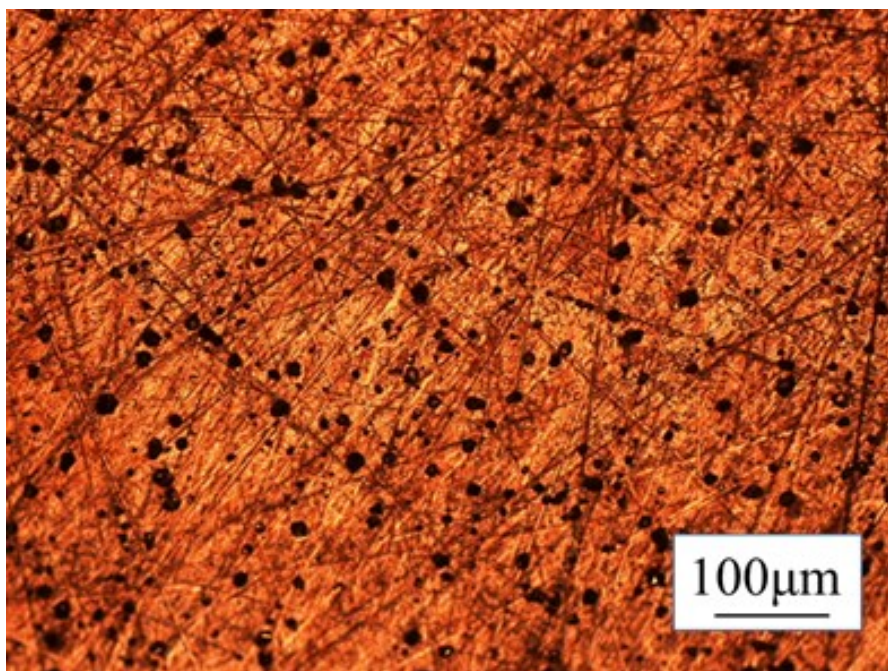


図 2.37 画像処理前（標準試験，無酸素銅，試験期間 28 日）

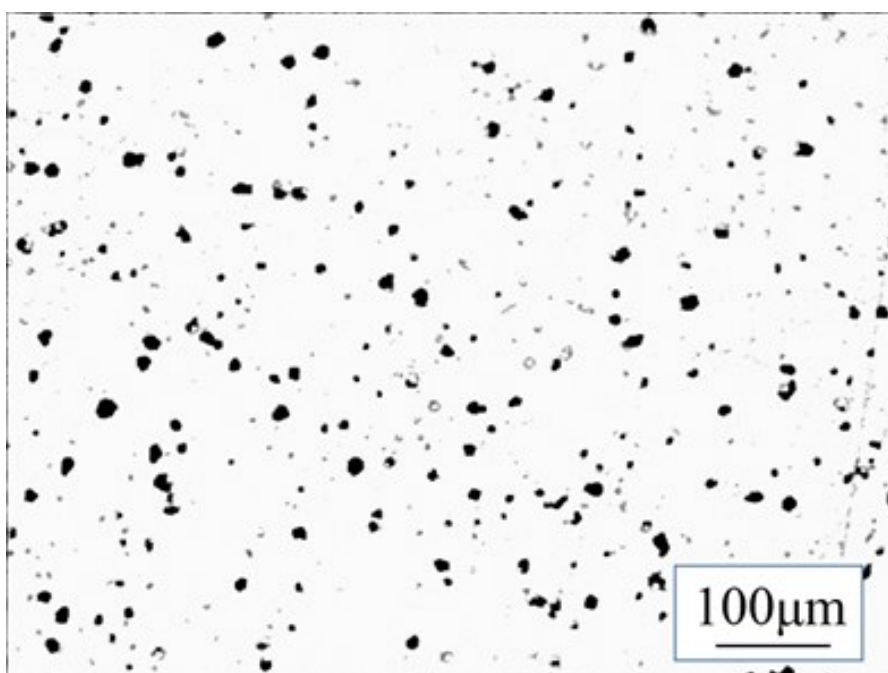


図 2.38 画像処理後（標準試験，無酸素銅，試験期間 28 日）

### 第3章 実験結果および考察

#### 3.1 滅菌試験

##### 3.1.1 実験条件

微生物作用を確認するため、滅菌試験を行った。比較のため有菌試験も同時に行った。試験条件を表 3.1 に示す。

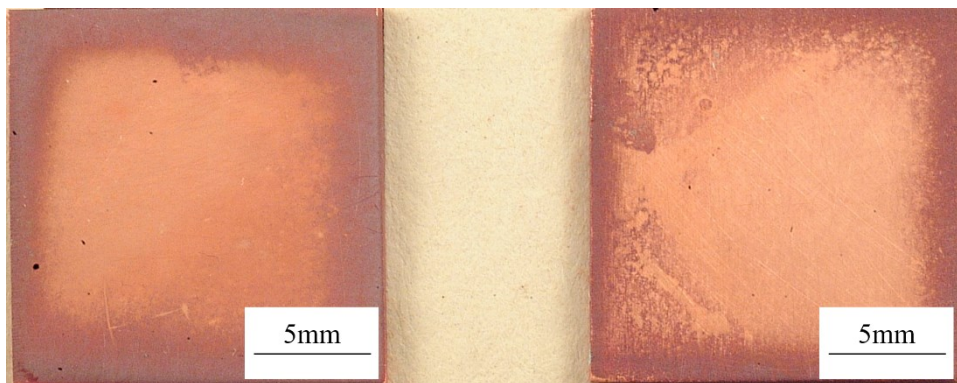
##### 3.1.2 実験結果および考察

図 3.1 に滅菌試験の試験後の試験片写真, 図 3.2 に有菌試験の試験後の試験片写真を示す。有菌試験では基板上に析出粒子が確認できたが、滅菌試験では確認できなかった。

図 3.3 に粒子面積および粒子数を示す。2~4 週間の試験の結果、有菌試験では析出が確認できたが、滅菌試験では析出は全く見られなかった。よって、MBD の発現には微生物が関与していると思われる。

表 3.1 滅菌試験の試験条件 (C1020-1/2H)

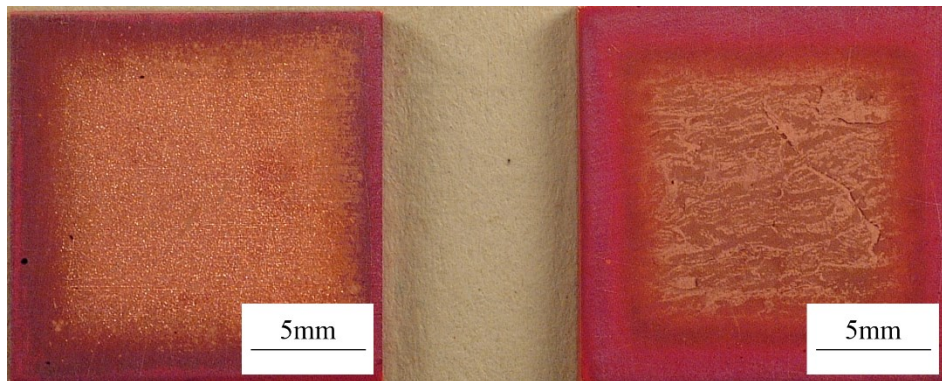
試験種別					フィルタ 処理条件			試験条件	
試験記号	試験海水	試験場所	マスク板 (海水側)	基板 (フ ィル タ 側)	枚 数	浸漬 温度	浸漬 期間	試験温度	試験 期間
			マスク板 (フィル タ側)	基板 (海 水側)					
(0.9/1.0)Cu1.6 F 1.6Cu(0.9/1.0)- 15C With bacteria	有菌 海水	タグボッ クス内	圧延面	研磨面 $Rz=1.6$ $\mu\text{m}$	1 枚	25.5~ 28.9°C	5 日	25.6~ 28.6°C	2~4 週間
			研磨面 $Rz=1.6$ $\mu\text{m}$	圧延面					
(0.9/1.0)Cu1.6 F 1.6Cu(0.9/1.0)- 15C Sterile	滅菌 海水	タグボッ クス内	圧延面	研磨面 $Rz=1.6$ $\mu\text{m}$	1 枚	25.5~ 28.9°C	5 日	25.6~ 28.6°C	2~4 週間
			研磨面 $Rz=1.6$ $\mu\text{m}$	圧延面					



(a) 基板

(b) マスク板

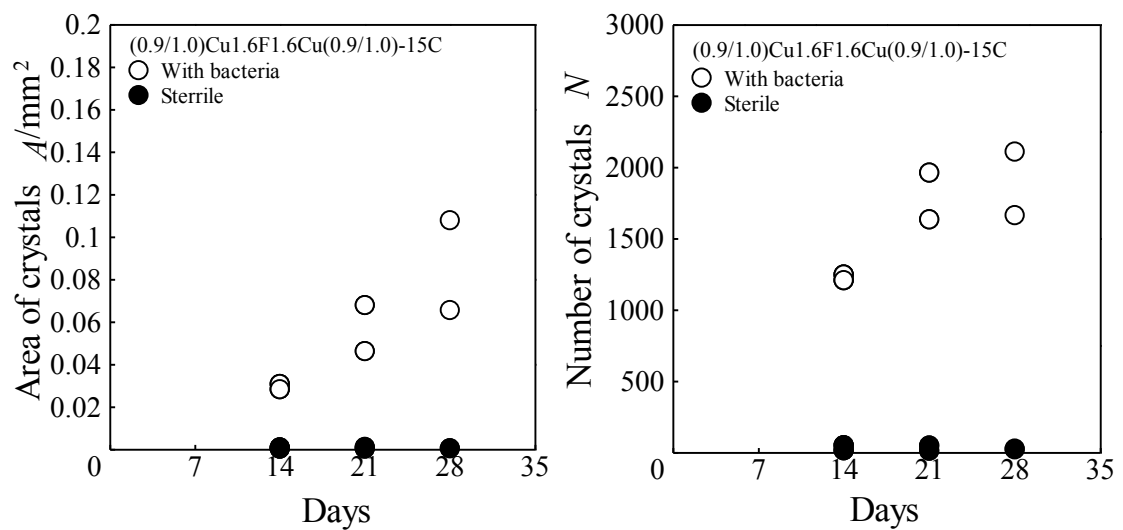
図 3.1 試験後の試験片写真（滅菌試験，試験期間 28 日）



(a) 基板

(b) マスク板

図 3.2 試験後の試験片写真（有菌試験，試験期間 28 日）



(a) 面積

(b) 粒子数

図 3.3 粒子面積および粒子数（有菌，滅菌）

## 3.2 簡易クランプ試験

### 3.2.1 実験条件

これまで釣り糸クランプを標準試験としてきたが、設置の手間がかかるので簡易クランプ法として以下の試験を行った、釣り糸を直径 10mm のリング状にしたものの上に試験片をのせ、あらかじめ釣り糸をビーカーに入れておき、フィルタを挟んだ試験片をその上におき、基板とマスク板がずれないようにゆっくりと海水を注いだ。クランプなしと釣り糸クランプの比較を行い、クランプなしが簡易クランプ法として確立できるか検討した。実験条件を表 3.2 に示す

### 3.2.2 実験結果および考察

図 3.4 にクランプなしの試験後の試験片写真、図 3.5 に釣り糸クランプの試験後の試験片写真を示す。釣り糸クランプ、クランプなしともに基板上に析出粒子が確認できる。

図 3.6 に 1 回目の試験で測定した粒子面積および粒子数を示す。4 週目の粒子数が釣り糸クランプの方が大きい、粒子面積、粒子数ともに同程度となっている。

図 3.7 に 2 回目の試験で測定した粒子面積および粒子数を示す。粒子面積、粒子数ともに 2~4 週目で釣り糸クランプの方がわずかに大きくなっている。

図 3.8 に 3 回目の試験で測定した粒子面積および粒子数を示す。粒子面積、粒子数ともに 2~4 週目で同程度となっている。

図 3.9 に実験 3 回分の全てのデータを重ねた粒子面積と粒子数を示す。粒子面積、粒子数とも 2~4 週目で釣り糸クランプの方がわずかに大きくなっている。

図 3.10 に実験 3 回分の粒子面積と粒子数の平均値を示す。粒子面積、粒子数とも 2~4 週目で釣り糸クランプの方がわずかに大きくなったが、同程度となっている。

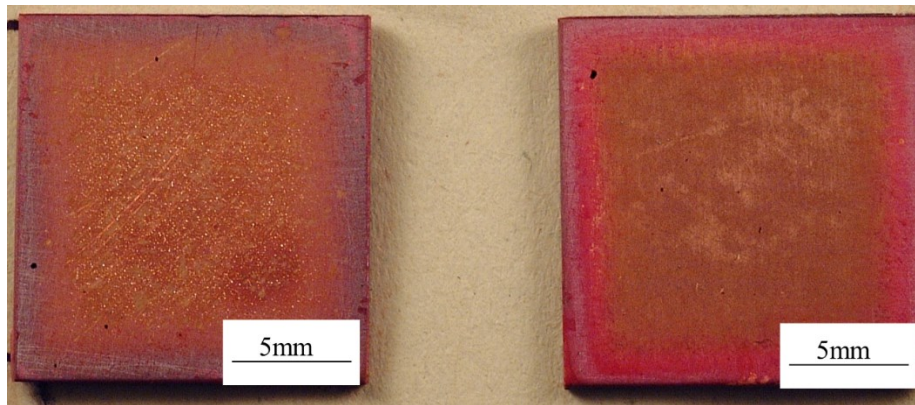
図 3.11 に粒子面積と平均粒子直径を示す。平均粒子直径は 5~12 $\mu\text{m}$  の範囲にあり、釣り糸クランプとクランプなしに違いは見られない。

釣り糸クランプの方が析出量がわずかに多い傾向があるものの、同程度の結果が得られたので以降はクランプなしを標準とする。

表 3.2 簡易クランプ試験の試験条件 (C1020-1/2H)

試験種別					フィルタ 処理条件			試験条件	
試験記号	試験海水	試験場所	マスク板 (海水側)	基板 (フ ィルタ 側)	枚 数	浸漬 温度	浸漬 期間	試験温度	試験 期間
			マスク板 (フィル タ側)	基板 (海 水側)					
(0.9/1.0)Cu1.6 F 1.6Cu(0.9/1.0)- CL15	有菌 海水	タグボッ クス内	圧延面	研磨面 Rz=1.6 μm	1 枚	25.6~ 26.9℃	5 日	23.0~ 27.5℃	2~4 週間
			研磨面 Rz=1.6 μm	圧延面					
(0.9/1.0)Cu 1.6F1.6Cu (0.9/1.0)- 15C	有菌 海水	タグボッ クス内	圧延面	研磨面 Rz=1.6 μm	1 枚	25.6~ 26.9℃	5 日	23.0~ 27.5℃	2~4 週間
			研磨面 Rz=1.6 μm	圧延面					

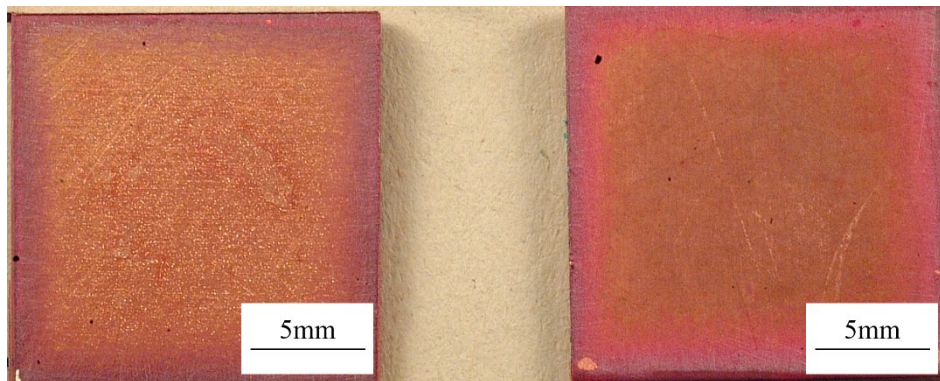




(a) 基板

(b) マスク板

図 3.4 試験後の試験片写真（クランプなし試験，試験期間 28 日）



(a) 基板

(b) マスク板

図 3.5 試験後の試験片写真（釣り糸クランプ試験，試験期間 28 日）

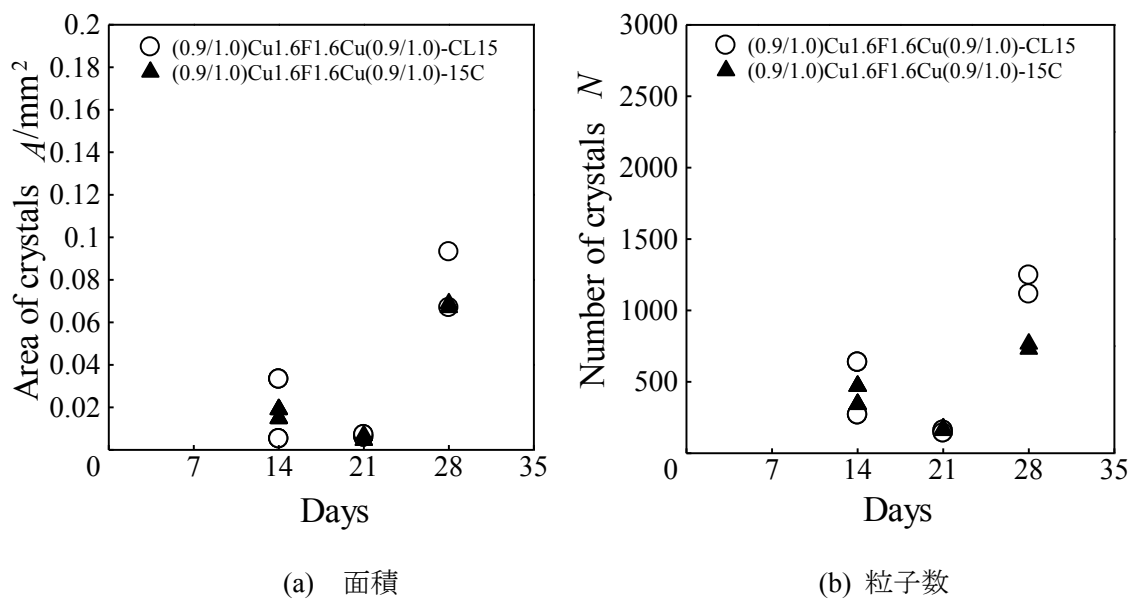


図 3.6 粒子面積および粒子数（釣り糸クランプ，クランプなし，1 回目）

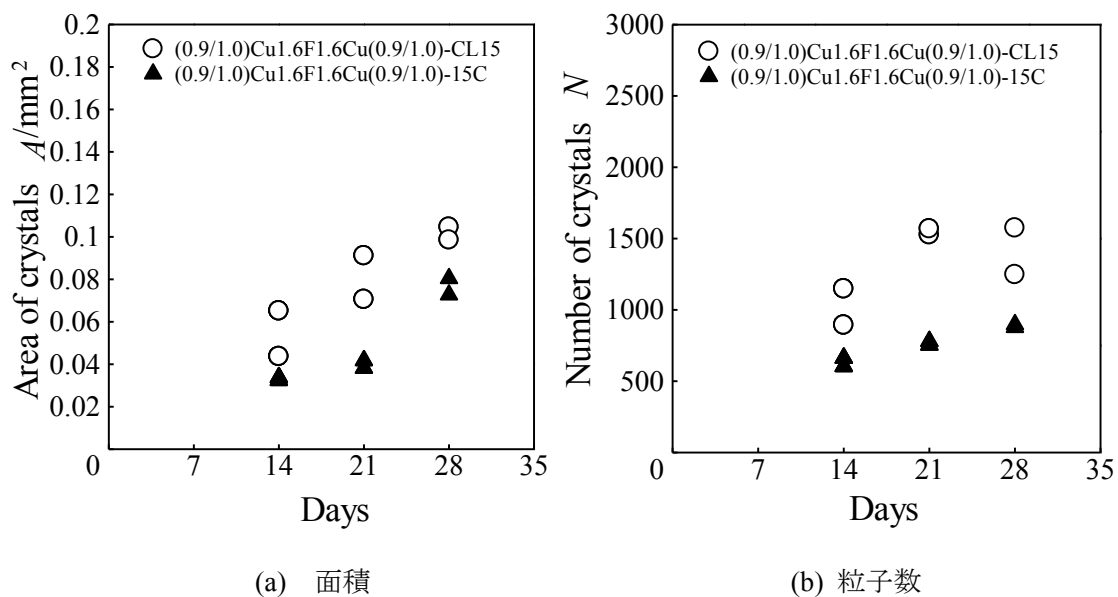


図 3.7 粒子面積および粒子数 (釣り糸クランプ, クランプなし, 2 回目)

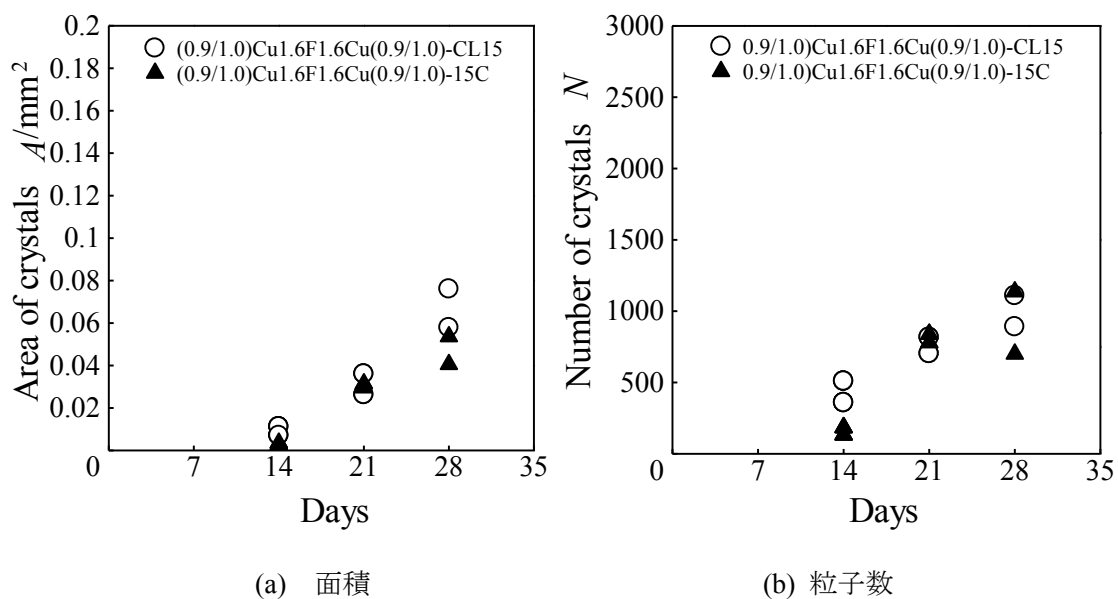


図 3.8 粒子面積および粒子数 (釣り糸クランプ, クランプなし, 3 回目)

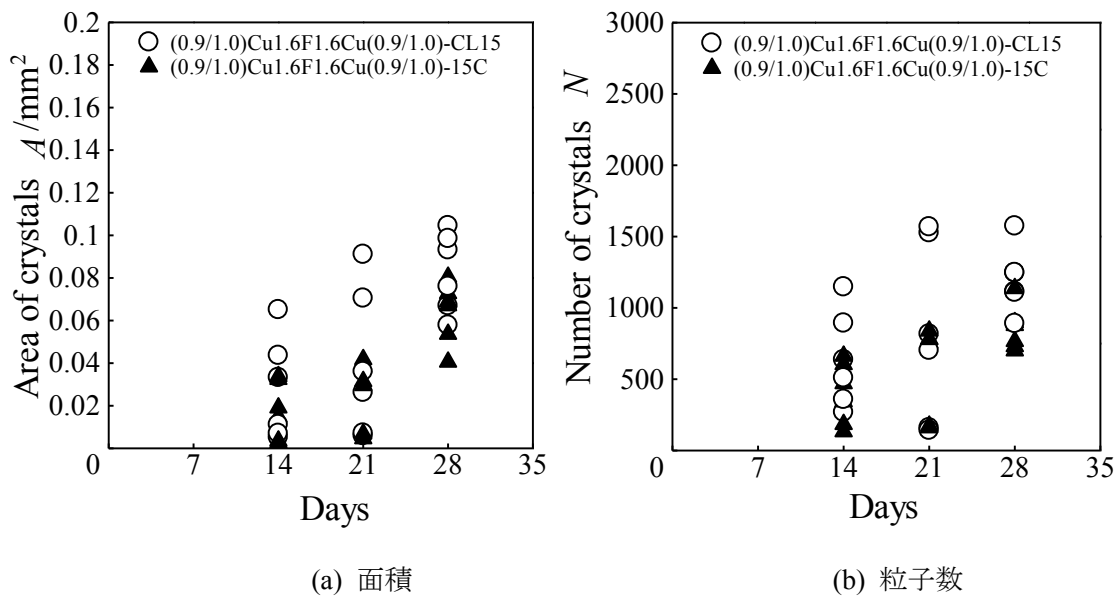


図 3.9 粒子面積および粒子数 (釣り糸クランプ, クランプなし, まとめ)

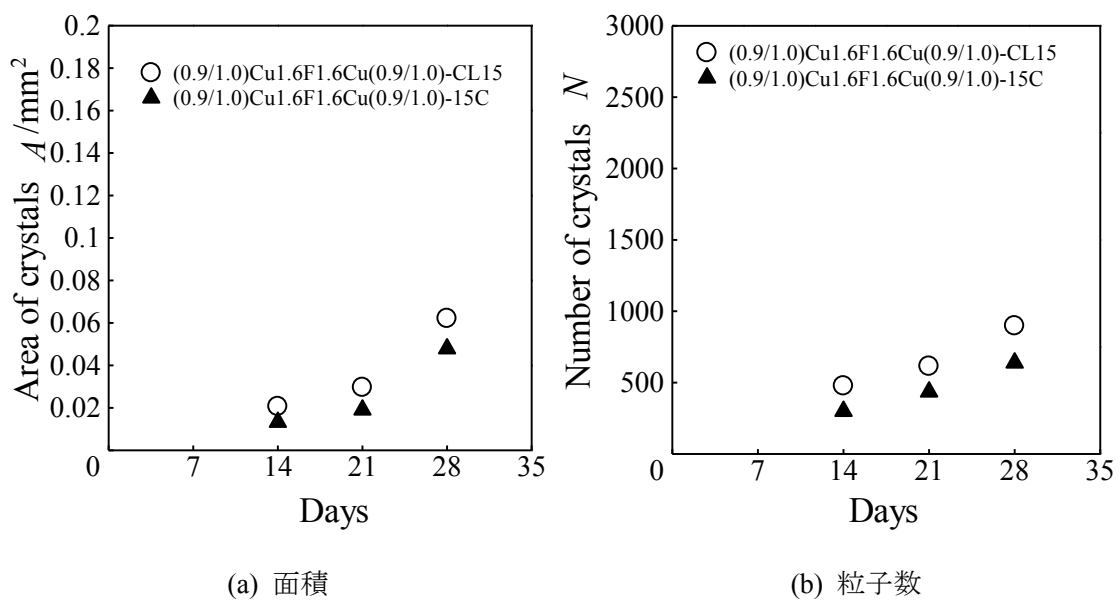


図 3.10 粒子面積および粒子数 (釣り糸クランプ, クランプなし, 平均値)

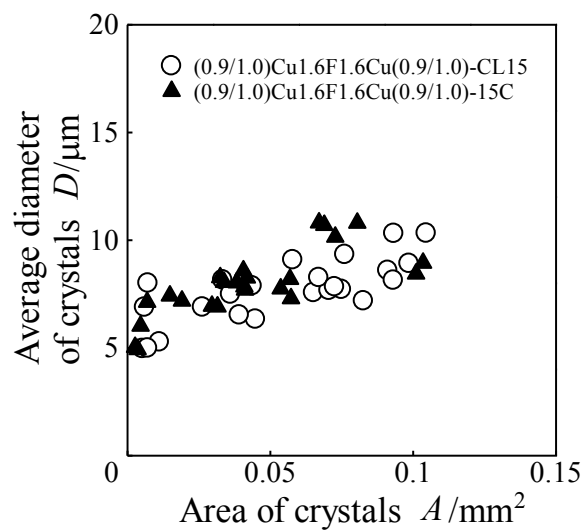


図 3.11 粒子面積と平均粒子直径 (釣り糸クランプ, クランプなし)

### 3.3 銅板間にかかる力の影響

#### 3.3.1 実験条件

マスク板と基板の銅板間にかかる力の影響を調べるため、これまではおはじき(2.0g)をおもりとして用いていたが、おはじきを置くことによりマスク板上面の海水接触面積が小さくなってしまいう問題があった。そのため、おはじきの代わりに銅板をおもりとして用い試験を行って実験を行った。実験条件を表 3.3 に示す。

#### 3.3.2 実験結果および考察

図 3.12 に標準に銅板を 1 枚のせたものの試験後の試験片写真、図 3.13 に標準に銅板を 2 枚のせたものの試験後の試験片写真を示す。銅板 1 枚、銅板 2 枚ともに基板上に析出粒子が確認できる。

図 3.14 に 1 回目の試験で測定した粒子面積および粒子数を示す。粒子面積、粒子数ともに 2~4 週目で標準が最も大きい。銅板 1 枚と銅板 2 枚を比較すると、粒子面積は 2 週目では差が見られなかったが、3~4 週目では銅板 2 枚の方が小さい。粒子数は銅板 2 枚の方が小さい。

図 3.15 に 2 回目の試験で測定した粒子面積および粒子数を示す。粒子面積は 2~4 週目で標準が最も大きく、銅板 1 枚と銅板 2 枚では大きな差は見られなかった。粒子数は 2 週目では、標準が最も大きく、3 週目では、標準と銅板 2 枚が同程度となったが、銅板 1 枚が最も小さくなっている。4 週目では、全て同程度である。

図 3.16 に 3 回目の試験で測定した粒子面積および粒子数を示す。粒子面積は 2~4 週目で標準が最も大きい。銅板 1 枚と銅板 2 枚を比較すると、2, 3 週目では銅板 1 枚の方が大きい、4 週目では同程度となっている。粒子数は標準が最も大きく、銅板 2 枚のせたものが最も小さい。

図 3.17 に 4 回目の試験で測定した粒子面積および粒子数を示す。粒子面積、粒子数ともに 2~4 週目で標準が最も大きく、銅板 1 枚と銅板 2 枚では大きな差は見られないが、わずかに銅板 2 枚の方が小さくなっている。

図 3.18 に 5 回目の試験で測定した粒子面積および粒子数を示す。粒子面積、粒子数ともに 2~4 週目で標準が最も大きく、銅板 1 枚と銅板 2 枚は同程度となっている。

図 3.19 実験 5 回分の全てのデータを重ねた粒子面積と粒子数を示す。粒子面積、粒子数ともに 2~4 週目で標準が最も大きく、銅板 1 枚と銅板 2 枚は大きな差は見られないが、銅板 2 枚の方がわずかに少ない。

図 3.20 に 5 回分の実験結果の平均値の粒子面積と粒子数を示す。粒子面積、粒子数ともに 2~4 週目で標準が最も大きく、銅板 1 枚と銅板 2 枚は大きな差は見られないが、銅板 2 枚の方がわずかに少ない。

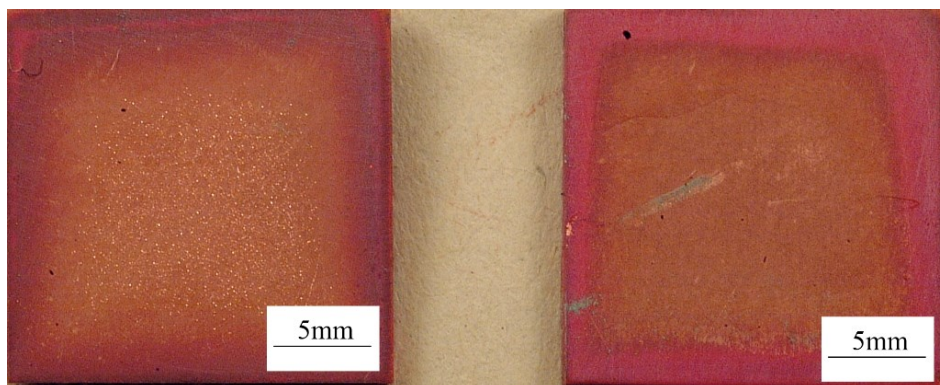
図 3.21 に粒子面積と平均粒子直径の関係を示す。平均粒子直径は 5~14 $\mu\text{m}$  の範囲にあり、標準と銅板 1 枚、銅板 2 枚はばらつきがあるものの同程度になっている。

標準が最も析出し、銅板 1 枚と銅板 2 枚の析出量に大きな差はなかったが、銅板 2 枚の

方がわずかに析出量が少なくなった。以前行ったおはじき(2.0g)をのせる実験<sup>(34)</sup>でMBDの発現が見られなかったが、銅板2枚(3.2g)をおもりとして銅板間にかかる力を大きくしても析出が見られた。これにより、MBDの発現に銅板間にかかる力の影響だけではなく、マスク板と海水接触面積が影響していると考えられる。

表 3.3 銅板にかかる力の影響の試験条件 (C1020-1/2H)

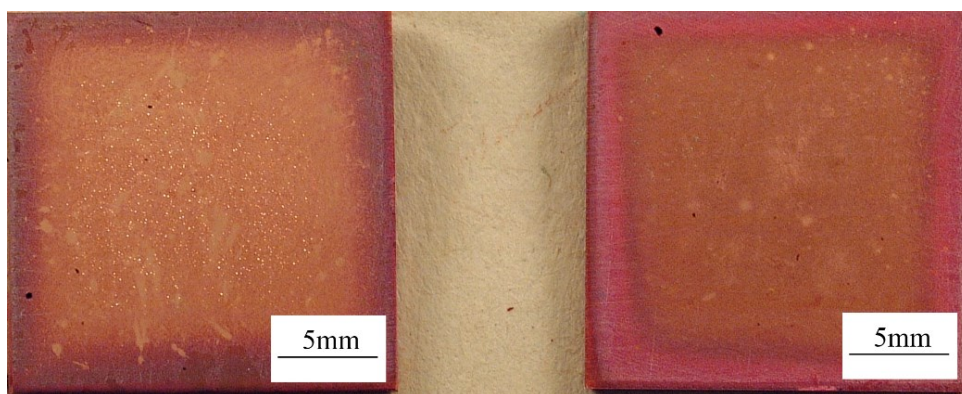
試験種別				フィルタ 処理条件			試験条件		
試験記号	試験 海水	試験 場所	マスク 板(海水 側)	基板(フ ィルタ 側)	枚 数	浸漬 温度	浸漬 期間	試験温度	試験 期間
			マスク 板(フ ィルタ 側)	基板(海 水側)					
(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0)-15C	有菌	タグ ボッ クス 内	圧延面	研磨面 Rz=1.6 μm	1枚	22.4~ 28.6℃	5日	20.6~ 28.9℃	2~4週 間
			研磨面 Rz=1.6 μm	圧延面					
Cu(1) (0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0)- 15C	有菌	タグ ボッ クス 内	圧延面	研磨面 Rz=1.6 μm	1枚	22.4~ 28.6℃	5日	20.6~ 28.9℃	2~4週 間
			研磨面 Rz=1.6 μm	圧延面					
Cu(2) (0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0)- 15C	有菌	タグ ボッ クス 内	圧延面	研磨面 Rz=1.6 μm	1枚	22.4~ 28.6℃	5日	20.6~ 28.9℃	2~4週 間
			研磨面 Rz=1.6 μm	圧延面					



(a) 基板

(b) マスク板

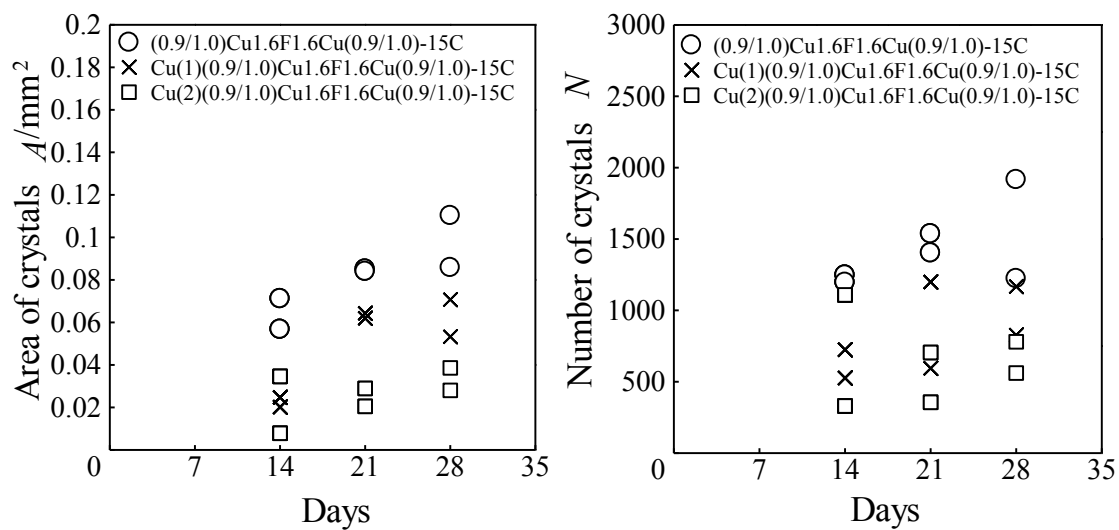
図 3.12 試験後の試験片写真（銅板 1 枚，試験期間 28 日）



(a) 基板

(b) マスク板

図 3.13 試験後の試験片写真（銅板 2 枚，試験期間 28 日）



(a) 面積

(b) 粒子数

図 3.14 粒子面積および粒子数（標準，銅板 1 枚，銅板 2 枚，1 回目）

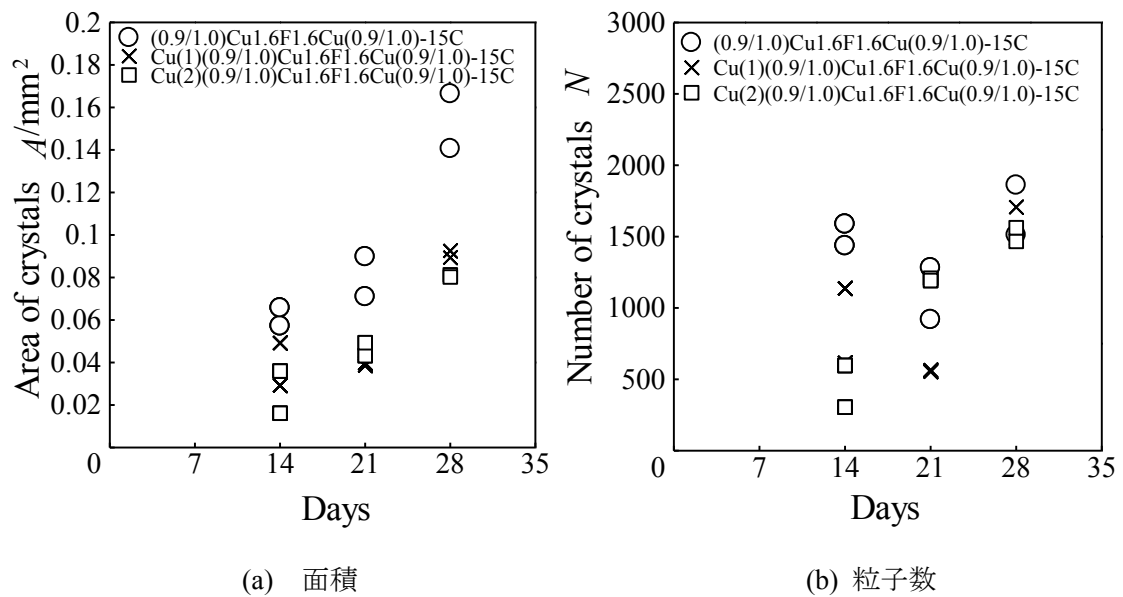


図 3.15 粒子面積および粒子数 (標準, 銅板 1 枚, 銅板 2 枚, 2 回目)

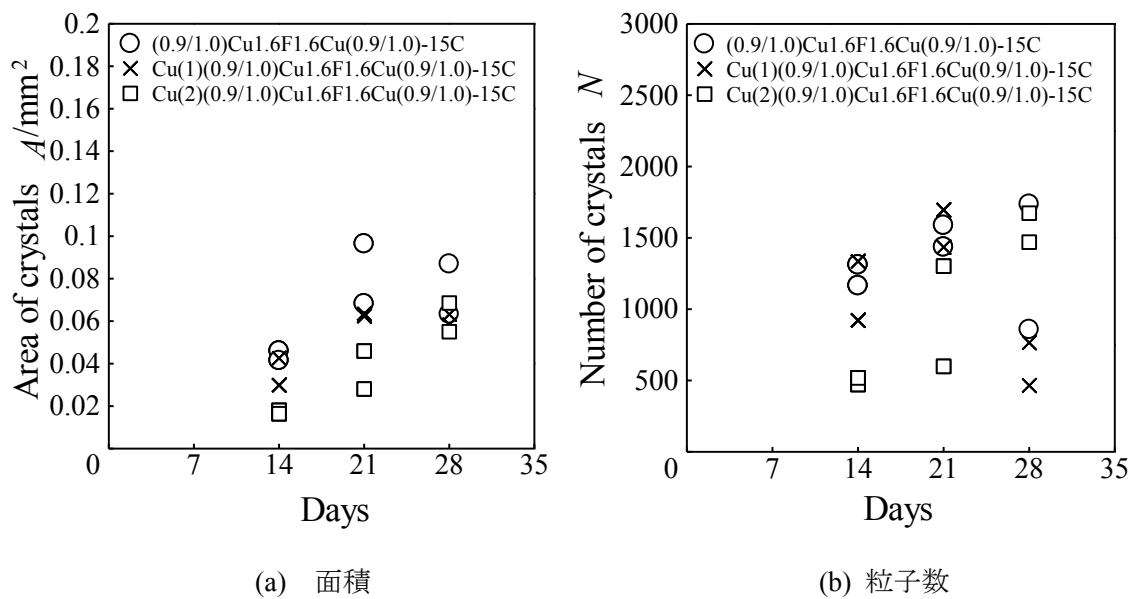


図 3.16 粒子面積および粒子数 (標準, 銅板 1 枚, 銅板 2 枚, 3 回目)



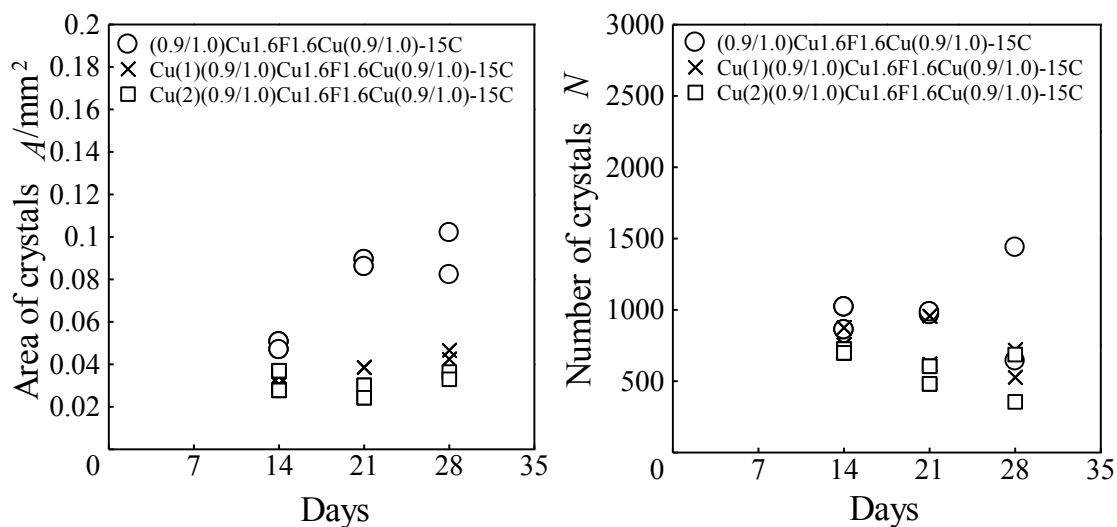


図 3.17 粒子面積および粒子数 (標準, 銅板 1 枚, 銅板 2 枚, 4 回目)

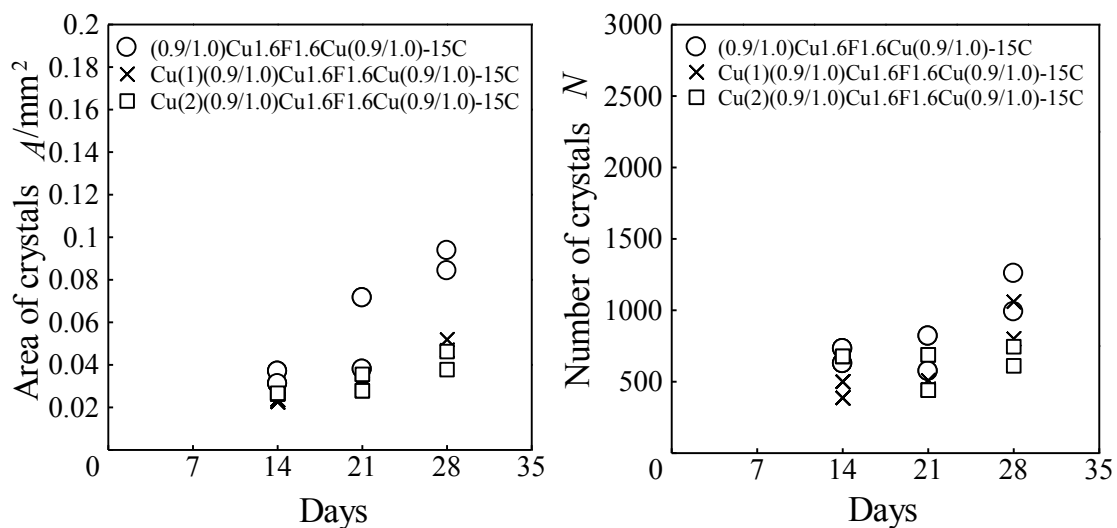


図 3.18 粒子面積および粒子数 (標準, 銅板 1 枚, 銅板 2 枚, 5 回目)

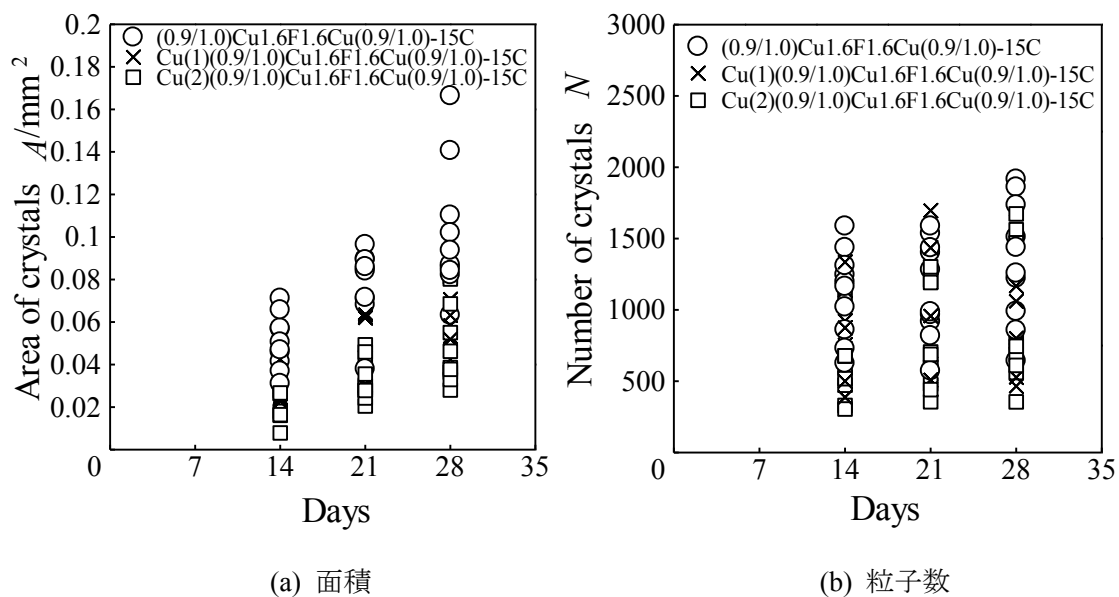


図 3.19 粒子面積および粒子数 (標準, 銅板 1 枚, 銅板 2 枚, まとめ)

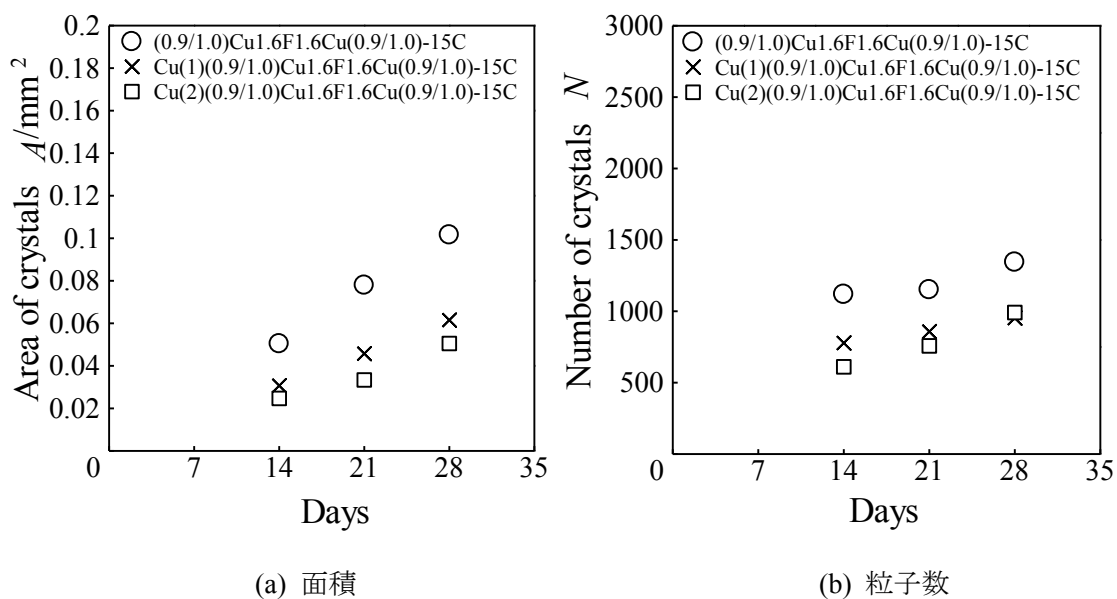


図 3.20 粒子面積および粒子数 (標準, 銅板 1 枚, 銅板 2 枚, 平均値)

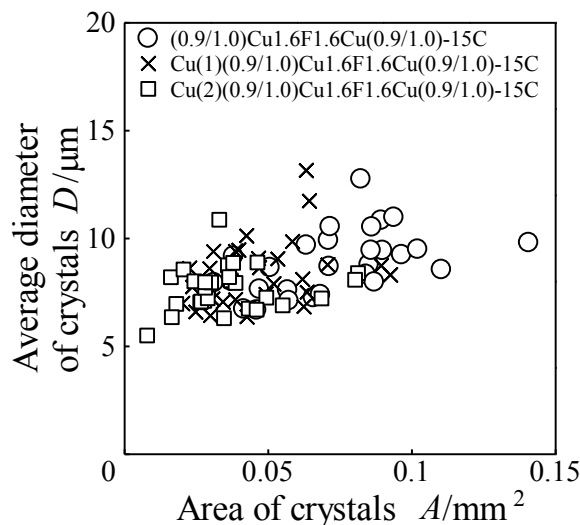


図 3.21 粒子面積と平均粒子直径（標準，銅板 1 枚，銅板 2 枚）

### 3.4 マスク板と海水接触面積の影響

#### 3.4.1 実験条件

3.3 より，おはじき(2.0g)をおもりにした実験において MBD の発現が見られなかった原因として銅板間にかかる力以外にマスク板と海水接触面積の影響が考えられるため，標準と標準にカバーガラス(0.3g)でマスク板上面を遮蔽したものの比較を行った．実験条件を表 3.4 に示す．

#### 3.4.2 実験結果および考察

図 3.22 にマスク板上面をカバーガラスで遮蔽したものの試験後の試験片写真を示す．基板上に析出粒子は確認できない．

図 3.23~図 3.26 に 1~4 回目の試験で測定した粒子面積および粒子数を示す．粒子面積，粒子数ともに 2~4 週目でマスク板を遮蔽したものは全く析出が見られない．

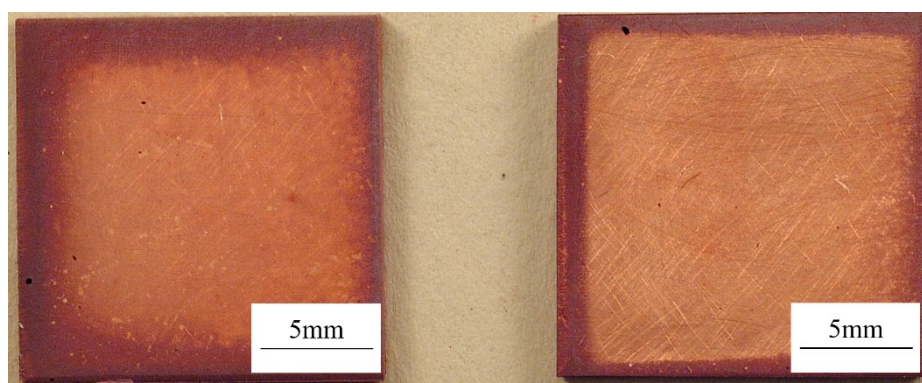
図 3.27 に実験 4 回分の全てのデータを重ねた粒子面積と粒子数を示す．粒子面積，粒子数ともに 2~4 週目でマスク板を遮蔽したものは全く析出が見られない．

図 3.28 に 4 回分の実験結果の平均値を示す．粒子面積，粒子数ともに 2~4 週目でマスク板を遮蔽したものは全く析出が見られない．

おはじき(2.0g)をおもりとして用いた実験で MBD の発現が見られなかったのは，マスク板を遮蔽したものが全く析出しなかったこととおはじきよりも重い銅板(3.2g)のをせても析出が見られたことよりおはじきによりマスク板上面の海水接触面積が小さくなったことが主な原因であると考えられる．また，MBD 発現が見られなかったのはカバーガラスで遮蔽することにより銅イオンの溶出が阻害されたことが原因ではないかと考えられる．

表 3.4 マスク板と海水接触面積の影響 (C1020-1/2H)

試験種別					フィルタ 処理条件			試験条件	
試験記号	試験海水	試験場所	マスク板 (海水側)	基板 (フ ィルタ 側)	枚 数	浸漬 温度	浸漬 期間	試験温度	試験 期間
			マスク板 (フィル タ側)	基板 (海 水側)					
(0.9/1.0)Cu1.6 F 1.6Cu(0.9/1.0)- 15C	有菌 海水	タグボッ クス内	圧延面	研磨面 $Rz=1.6$ $\mu\text{m}$	1 枚	23.3~ 29.2°C	5 日	23.2~ 29.4°C	2~4 週間
			研磨面 $Rz=1.6$ $\mu\text{m}$	圧延面					
G(0.9/1.0)Cu 1.6F1.6Cu (0.9/1.0)-15C	有菌 海水	タグボッ クス内	圧延面	研磨面 $Rz=1.6$ $\mu\text{m}$	1 枚	23.3~ 29.2°C	5 日	23.2~ 29.4°C	2~4 週間
			研磨面 $Rz=1.6$ $\mu\text{m}$	圧延面					



(a) 基板

(b) マスク板

図 3.22 試験後の試験片写真 (マスク板遮蔽, 試験期間 28 日)

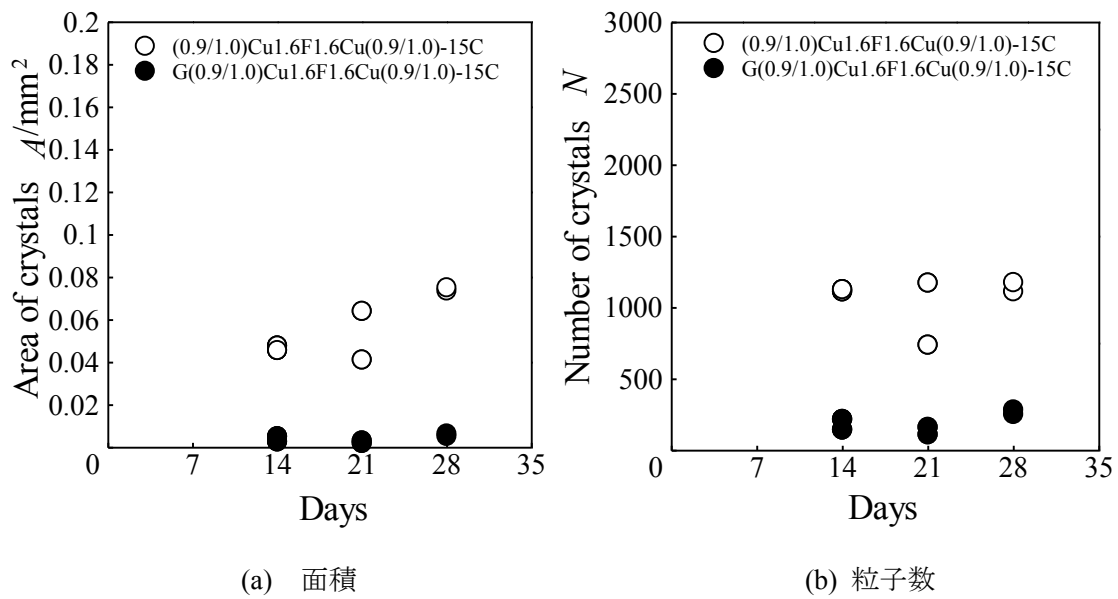


図 3.23 粒子面積および粒子数 (標準, マスク板遮蔽, 1 回目)

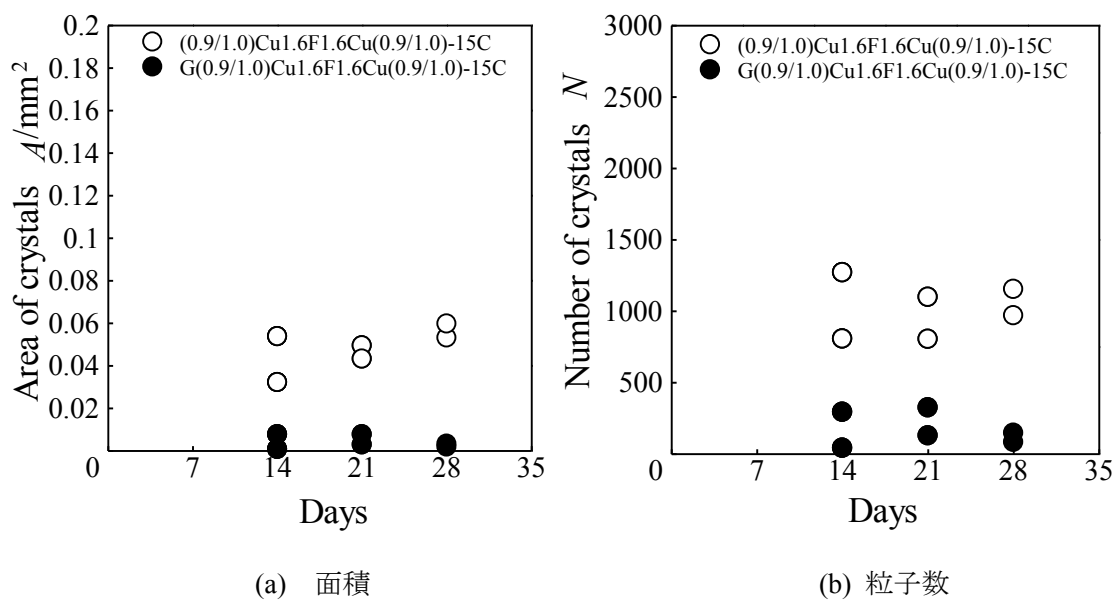


図 3.24 粒子面積および粒子数 (標準, マスク板遮蔽, 2 回目)

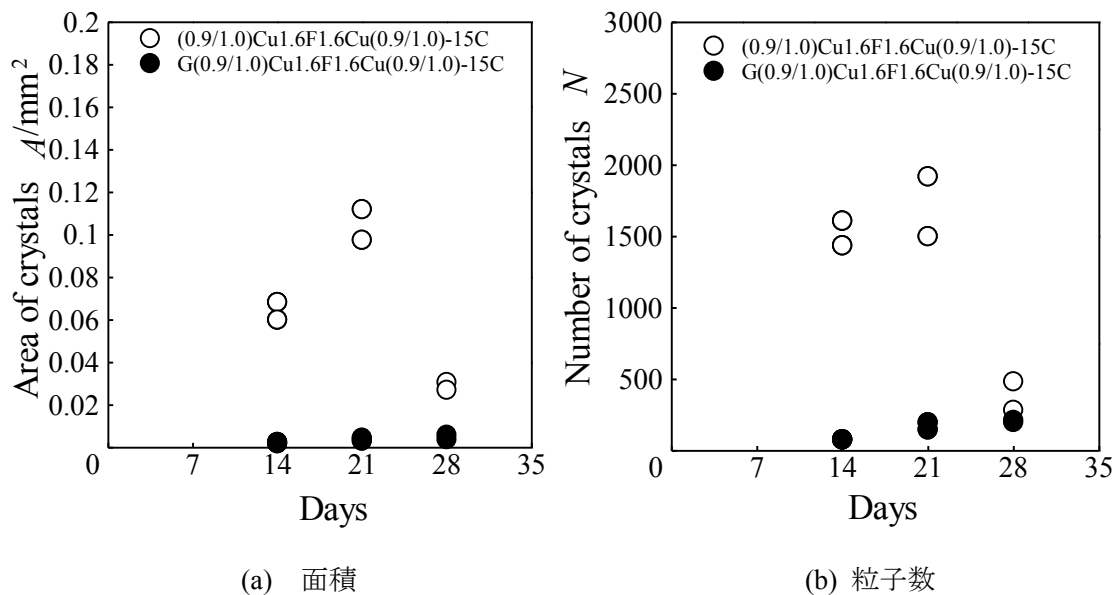


図 3.25 粒子面積および粒子数 (標準, マスク板遮蔽, 3 回目)

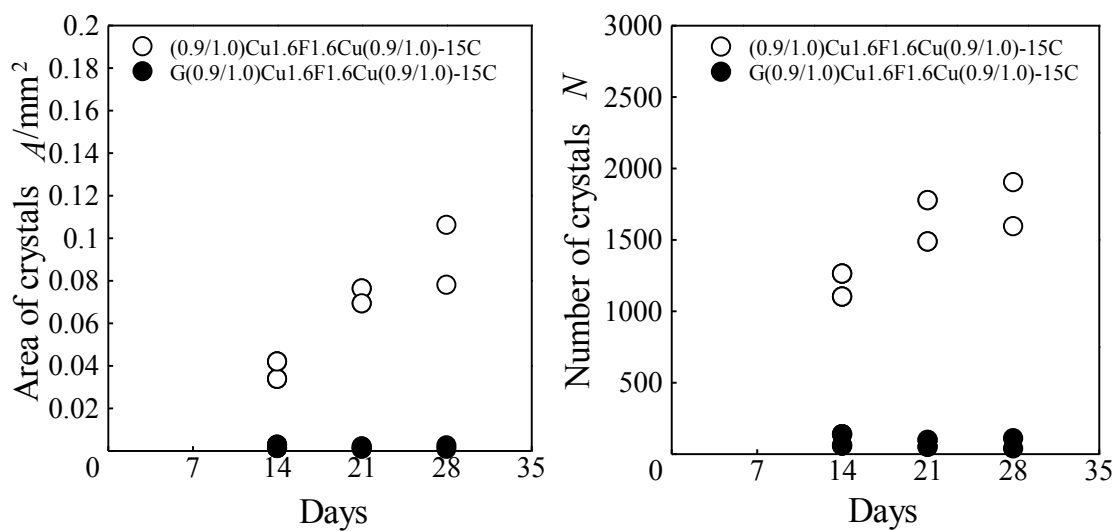


図 3.26 粒子面積および粒子数 (標準, マスク板遮蔽, 4 回目)

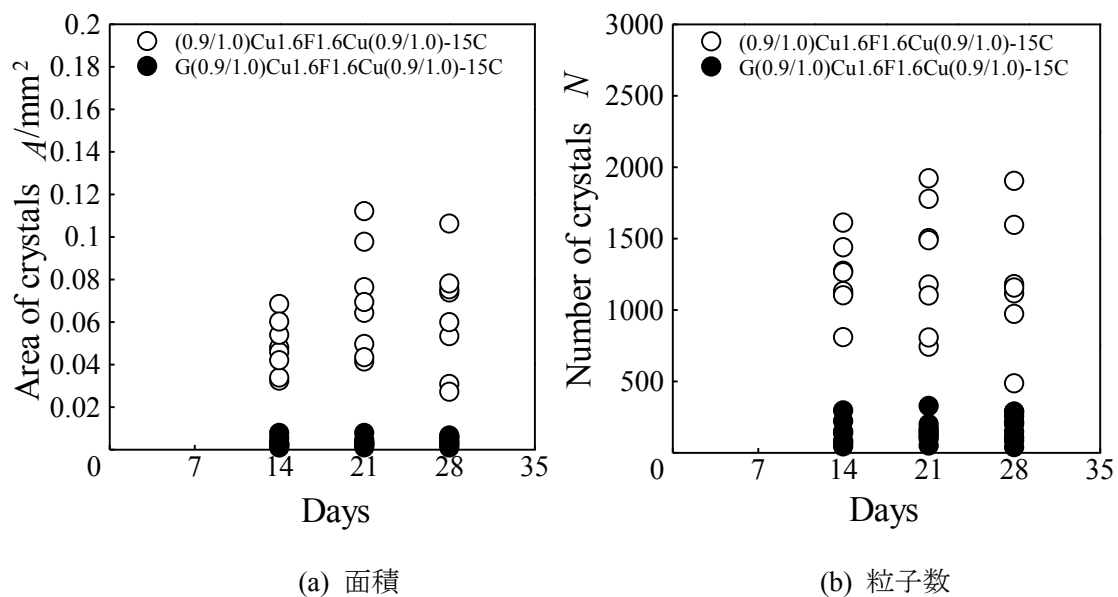


図 3.27 粒子面積および粒子数 (標準, マスク遮蔽, まとめ)

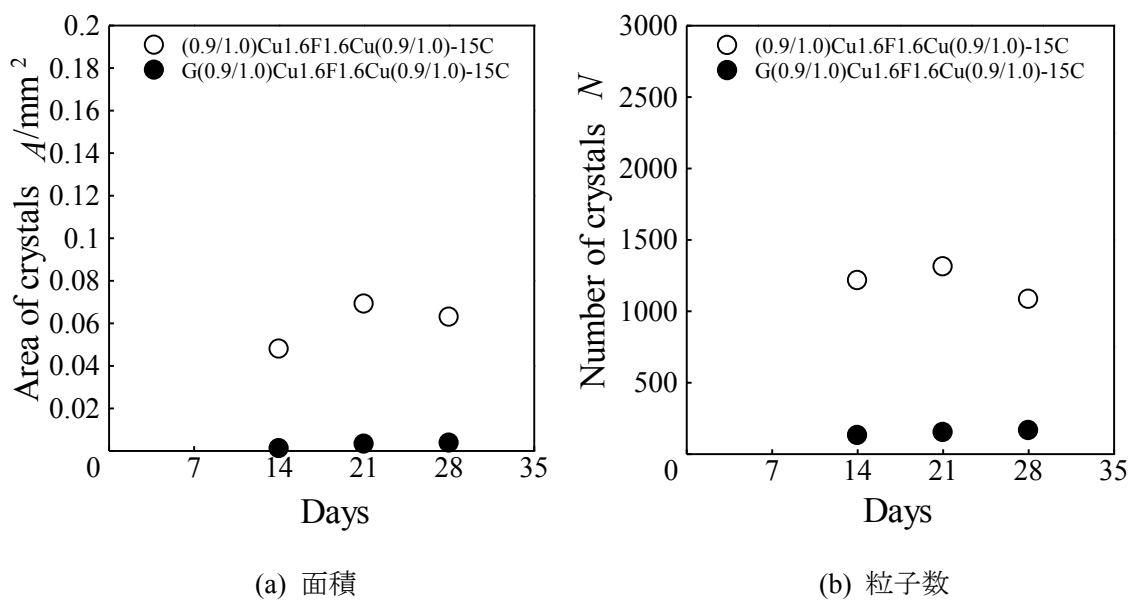


図 3.28 粒子面積および粒子数 (標準, マスク板遮蔽, 平均値)

### 3.5 基板と海水接触面積の影響

#### 3.5.1 実験条件

3.4に引き続き、基板と海水接触面積の影響についても行った。標準と標準にカバーガラスで基板下面を遮蔽したものの比較を行った。実験条件を表 3.5 に示す。

#### 3.5.2 実験結果および考察

図 3.29 に基板を遮蔽したものの試験後の試験片写真を示す。基板上に析出粒子が確認できる。

図 3.30 に 1 回目の試験で測定した粒子面積および粒子数を示す。粒子面積、粒子数ともに 2, 4 週目で基板を遮蔽したもののほうが小さく、3 週目では同程度となっている。

図 3.31 に 2 回目の試験で測定した粒子面積および粒子数を示す。粒子面積、粒子数ともに 2 週目では同程度であるが、3, 4 週ではばらつきが見られる。

図 3.32 に 3 回目の試験で測定した粒子面積および粒子数を示す。粒子面積、粒子数ともに 2, 3 週目で基板を遮蔽したもののほうが小さく、4 週目では標準が小さくなっている。

図 3.33 に 4 回目の試験で測定した粒子面積および粒子数を示す。粒子面積、粒子数ともに 2~4 週目で大きな差はないものの基板を遮蔽したもののほうが小さい。

図 3.34 に 5 回目の試験で測定した粒子面積および粒子数を示す。粒子面積、粒子数ともに 2 週目では同程度であるが、3, 4 週目で基板を遮蔽したもののほうが小さくなっている。

図 3.35 に 6 回目の試験で測定した粒子面積および粒子数を示す。粒子面積、粒子数ともに 2 週目では同程度であるが 3, 4 週目で基板を遮蔽したもののほうが小さくなっている。

図 3.36 に実験 6 回分の全てのデータを重ねた粒子面積と粒子数を示す。粒子面積、粒子数ともに 2~4 週目で基板を遮蔽したもののほうが小さくなっている。

図 3.37 に 6 回分の実験結果の平均値の粒子面積と粒子数を示す。粒子面積、粒子数ともに 2~4 週目で基板を遮蔽したもののほうが小さくなっている。

図 3.38 に粒子面積と平均粒子直径の関係を示す。平均粒子直径は 5~11 $\mu\text{m}$  の範囲にあり、標準と同程度であった。

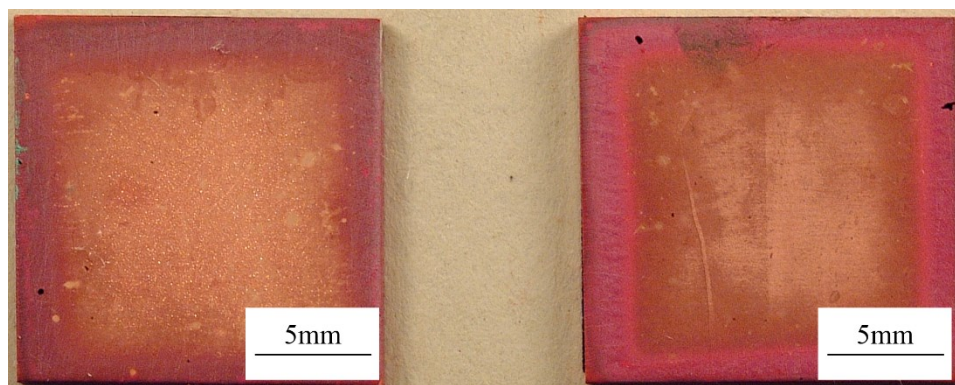
基板を遮蔽すると析出量は少なくなるものの MBD の発現が見られることより、基板の海水接触面積よりもマスク板の海水接触面積の方が MBD 発現に大きく影響していることがわかった。

表 3.5 基板と海水接触面積の影響 (C1020-1/2H)

試験種別	フィルタ	試験条件
------	------	------



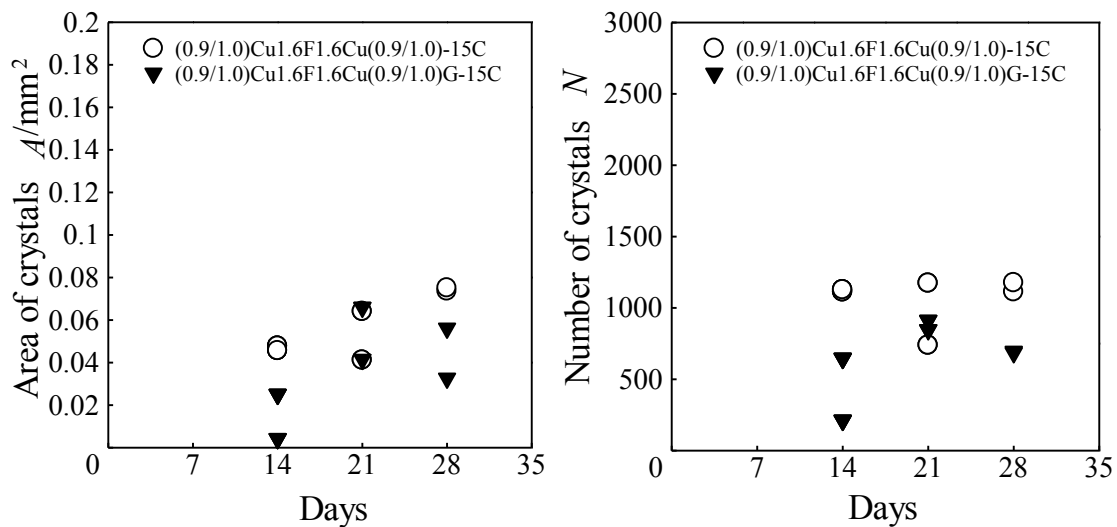
					処理条件				
試験記号	試験海水	試験場所	マスク板 (海水側)	基板 (フ ィルタ 側)	枚 数	浸漬 温度	浸漬 期間	試験温度	試験 期間
			マスク板 (フィル タ側)	基板 (海 水側)					
(0.9/1.0)Cu1.6 F 1.6Cu(0.9/1.0)- 15C	有菌 海水	タグボッ クス内	圧延面	研磨面 $Rz=1.6$ $\mu\text{m}$	1 枚	23.3~ 29.2°C	5 日	23.2~ 29.4°C	2~4 週間
			研磨面 $Rz=1.6$ $\mu\text{m}$	圧延面					
(0.9/1.0)Cu 1.6F1.6Cu (0.9/1.0)G-15C	有菌 海水	タグボッ クス内	圧延面	研磨面 $Rz=1.6$ $\mu\text{m}$	1 枚	23.3~ 29.2°C	5 日	23.2~ 29.4°C	2~4 週間
			研磨面 $Rz=1.6$ $\mu\text{m}$	圧延面					



(a) 基板

(b) マスク板

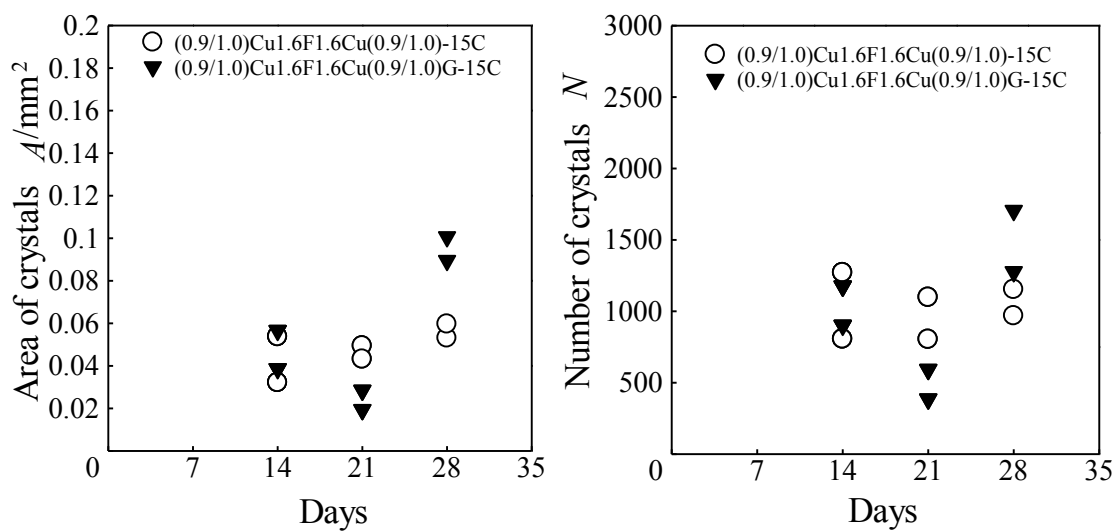
図 3.29 試験後の試験片写真 (基板遮蔽, 試験期間 28 日)



(a) 面積

(b) 粒子数

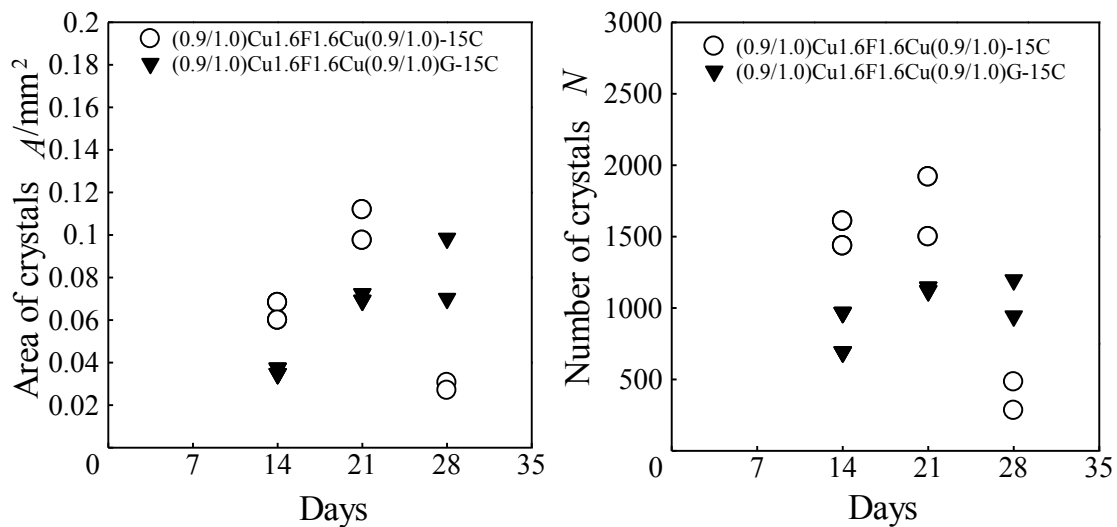
図 3.30 粒子面積および粒子数 (標準, 基板遮蔽, 1 回目)



(a) 面積

(b) 粒子数

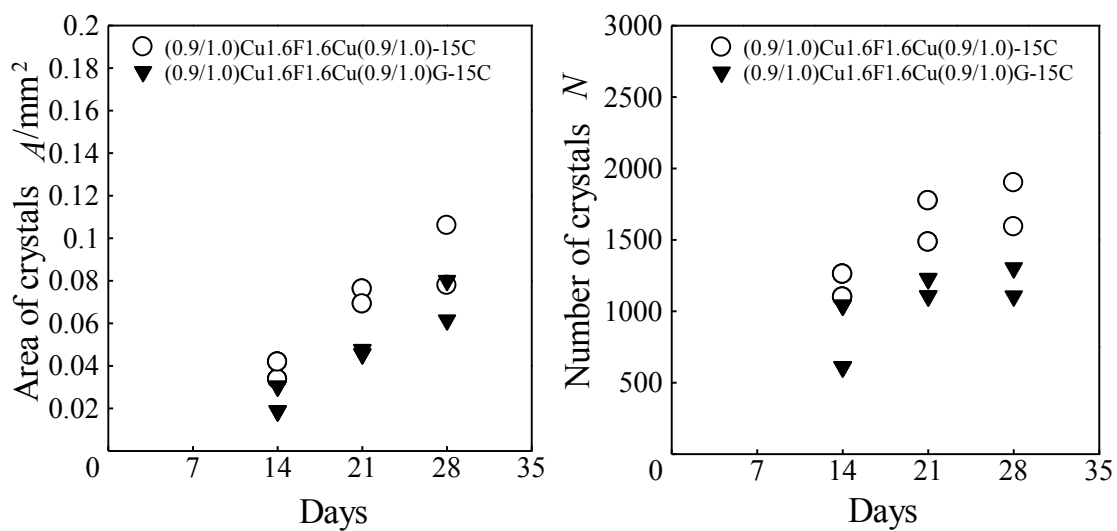
図 3.31 粒子面積および粒子数 (標準, 基板遮蔽, 2 回目)



(a) 面積

(b) 粒子数

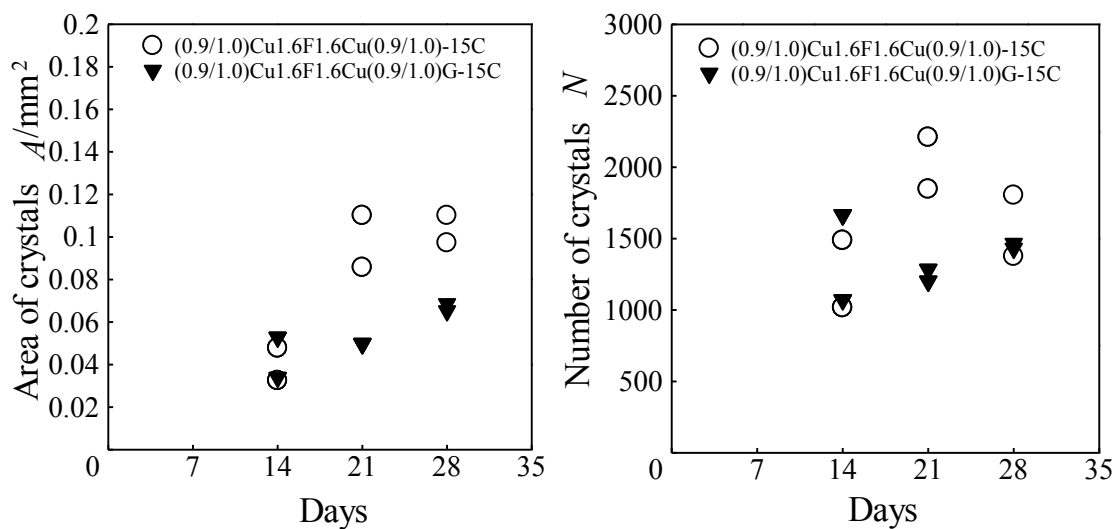
図 3.32 粒子面積および粒子数 (標準, 基板遮蔽, 3 回目)



(a) 面積

(b) 粒子数

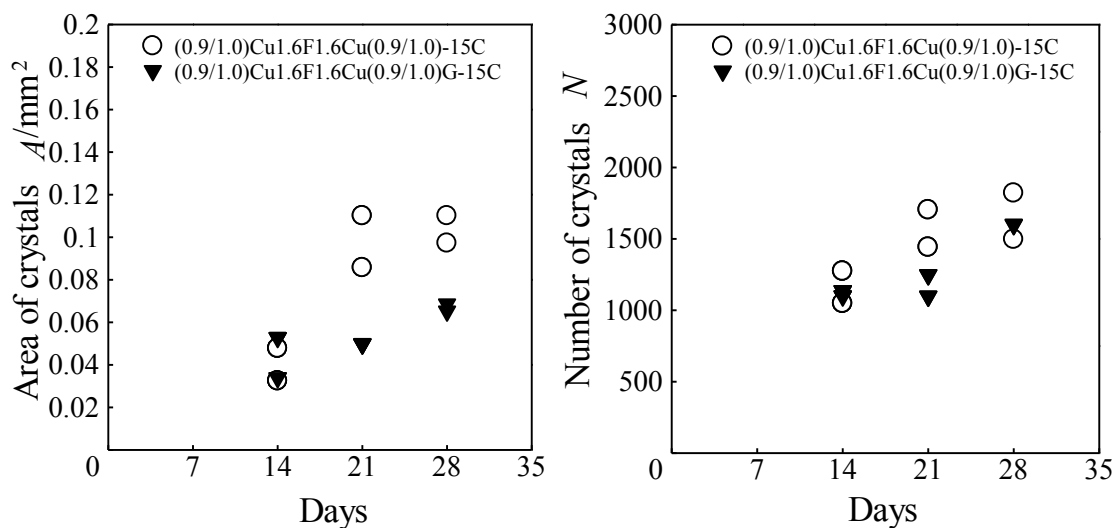
図 3.33 粒子面積および粒子数 (標準, 基板遮蔽, 4 回目)



(a) 面積

(b) 粒子数

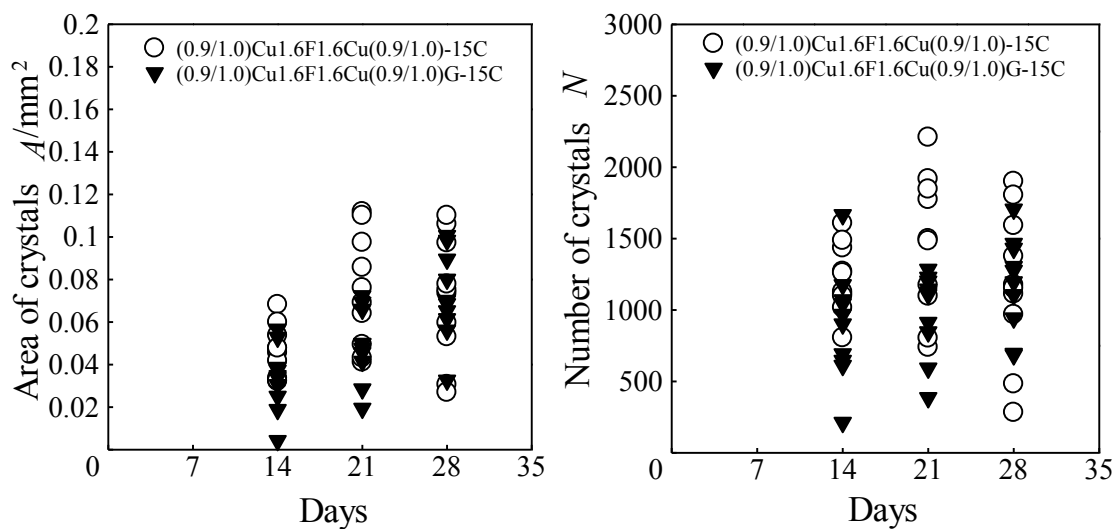
図 3.34 粒子面積および粒子数 (標準, 基板遮蔽, 5 回目)



(a) 面積

(b) 粒子数

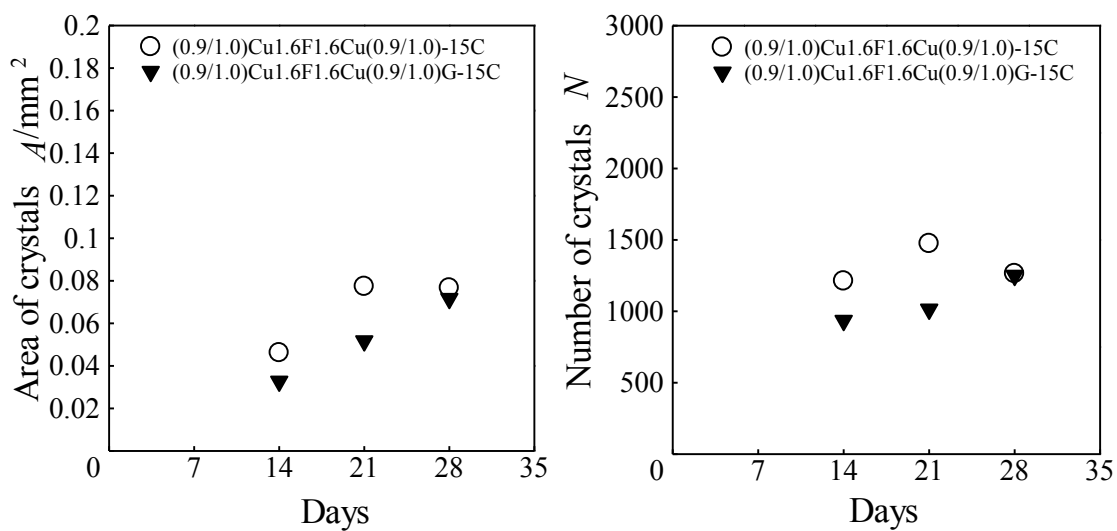
図 3.35 粒子面積および粒子数 (標準, 基板遮蔽, 6 回目)



(a) 面積

(b) 粒子数

図 3.36 粒子面積および粒子数 (標準, 基板遮蔽, まとめ)



(a) 面積

(b) 粒子数

図 3.37 粒子面積および粒子数 (標準, 基板遮蔽, 平均値)

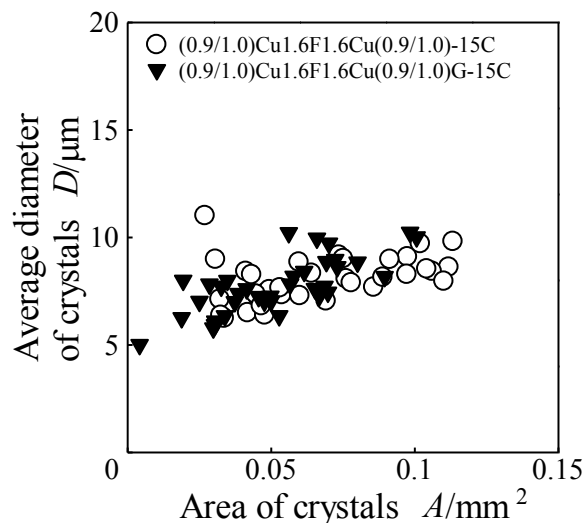


図 3.38 粒子面積と平均粒子直径（標準，基板遮蔽）

### 3.6 銅イオン濃度の影響

#### 3.6.1 実験条件

3.4においてマスク板を遮蔽した場合にMBDの発現が見られなかったのはマスク板を遮蔽することで銅イオンの溶出が阻害されたことが一因ではないかと考えられる。そこで、標準にカバーガラスでマスク板上面を遮蔽したものにあらかじめ銅イオン濃度を5mg/Lまで高めた試験海水を用いたものと標準試験の比較を行った。実験条件を表3.6に示す。

#### 3.6.2 実験結果および考察

図3.39にマスク板遮蔽+高銅イオン濃度海水を用いたものの試験後の試験片写真を示す。基板上に析出粒子が確認できない。

図3.40~図3.42に1~3回目の試験で測定した粒子面積および粒子数を示す。粒子面積、粒子数ともに2~4週目でマスク板遮蔽+高銅イオン濃度海水を用いたものは全く析出が見られない。

図3.43に実験3回分の全てのデータを重ねた粒子面積と粒子数を示す。粒子面積、粒子数ともに2~4週目でマスク板遮蔽+高銅イオン濃度海水を用いたものは全く析出が見られない。

図3.44に3回分の実験結果の平均値の粒子面積と粒子数を示す。粒子面積、粒子数ともに2~4週目でマスク板遮蔽+高銅イオン濃度海水を用いたものは全く析出が見られない。

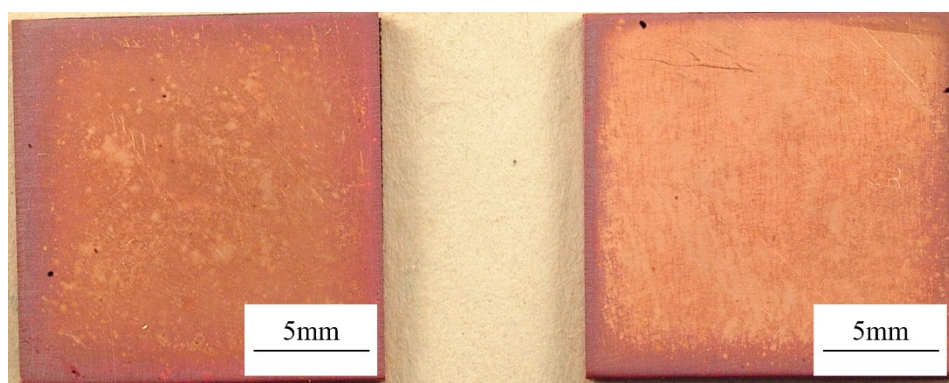
これまでの研究において銅イオン濃度を高めた試験海水を使用することでMBDが促進されるとされていたが、マスク板遮蔽+高銅イオン濃度海水を用いたものは全く析出が見られなかった。マスク板上面と海水が接触していないとMBDが発現しないことがわかった。

これらより、図3.45のようなメカニズムが考えられる。図3.45(a)に示すように、基板、

フィルタ、マスク板を重ねることにより、基板とマスク板の間は嫌気性環境となり、嫌気性微生物（細菌）が繁殖する。一方、基板とマスク板の海水側は常に空気を含んだ海水と接しており、基板とマスク板の海水側とフィルタ側のそれぞれの表面に酸素の差が生じる。溶存酸素量に差があると酸素の多い方の極がカソード、酸素の少ない方の極がアノードとなって金属材料が腐食する酸素濃淡電池<sup>(35)</sup>のような反応が起こる。図 3.45(b)に示すように嫌気環境であるフィルタ側がアノードとなり、銅イオンが溶出すると考えられる。また、酸素濃度の差が大きい方が腐食量が大きくなる。マスク板と基板の海水側ではマスク板海水側の方が空気をより多く含んだ海水と接しており、基板フィルタ側よりもマスク板フィルタ側の方が多く銅イオンが溶出すると考えられる。微生物は銅イオンの害を避けるため、基板上に集まる。マスク板と基板間の銅イオン濃度が高くなり、微生物の活動を阻害するようになると、嫌気性微生物が酵素を分泌して図 3.45(c)のように銅結晶体の析出を行うものと思われる。今回、銅イオン濃度を上げた海水を使っても MBD が発現しなかったのは銅イオン濃度を上げた海水を使ってもマスク板を遮蔽していたため、マスク板表面に酸素濃度の差が生じず、マスク板からの銅イオンの溶出が阻害されたことが原因ではないかと考えられる。

表 3.6 銅イオン濃度の影響 (C1020-1/2H)

試験種別					フィルタ 処理条件			試験条件	
試験記号	試験海水	試験場所	マスク板 (海水側)	基板 (フ ィルタ 側)	枚 数	浸漬 温度	浸漬 期間	試験温度	試験 期間
			マスク板 (フィル タ側)	基板 (海 水側)					
(0.9/1.0)Cu1.6 F 1.6Cu(0.9/1.0)- 15C	有菌 海水	タグボッ クス内	圧延面	研磨面 $Rz=1.6$ $\mu\text{m}$	1 枚	23.8~ 26.5°C	5 日	23.9~ 27.3°C	2~4 週間
			研磨面 $Rz=1.6$ $\mu\text{m}$	圧延面					
G(0.9/1.0)Cu 1.6F1.6Cu (0.9/1.0)-15C (ion)	有菌 高銅イオ ン濃度海 水	タグボッ クス内	圧延面	研磨面 $Rz=1.6$ $\mu\text{m}$	1 枚	23.8~ 26.5°C	5 日	23.9~ 27.3°C	2~4 週間
			研磨面 $Rz=1.6$ $\mu\text{m}$	圧延面					



(a) 基板

(b) マスク板

図 3.39 試験後の試験片写真 (マスク板遮蔽+高銅イオン濃度海水, 試験期間 28 日)



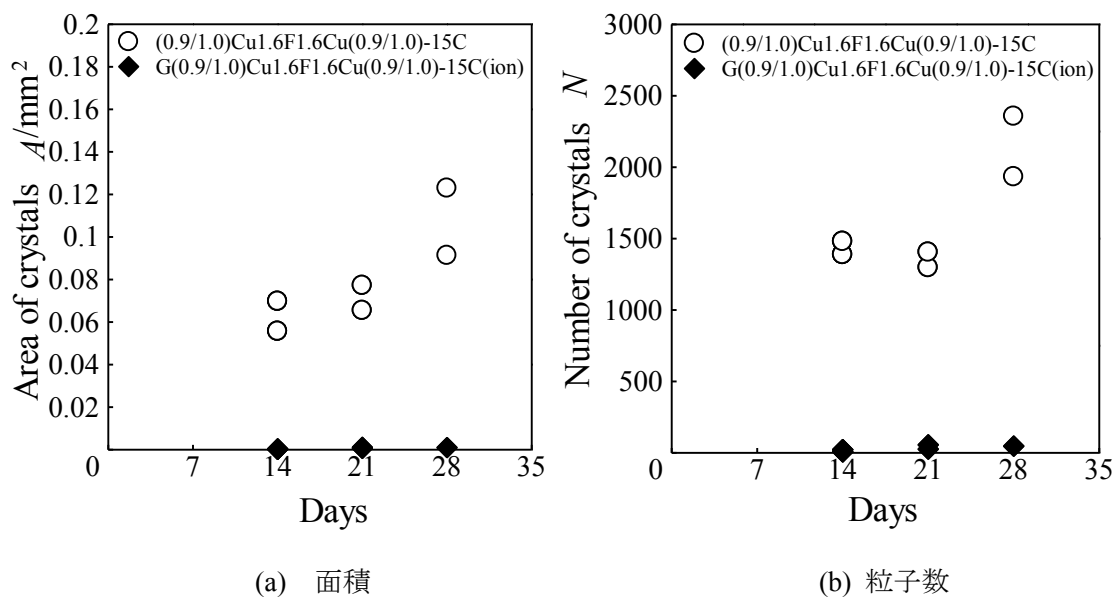


図 3.40 粒子面積および粒子数 (標準, マスク板遮蔽+高銅イオン濃度海水, 1 回目)

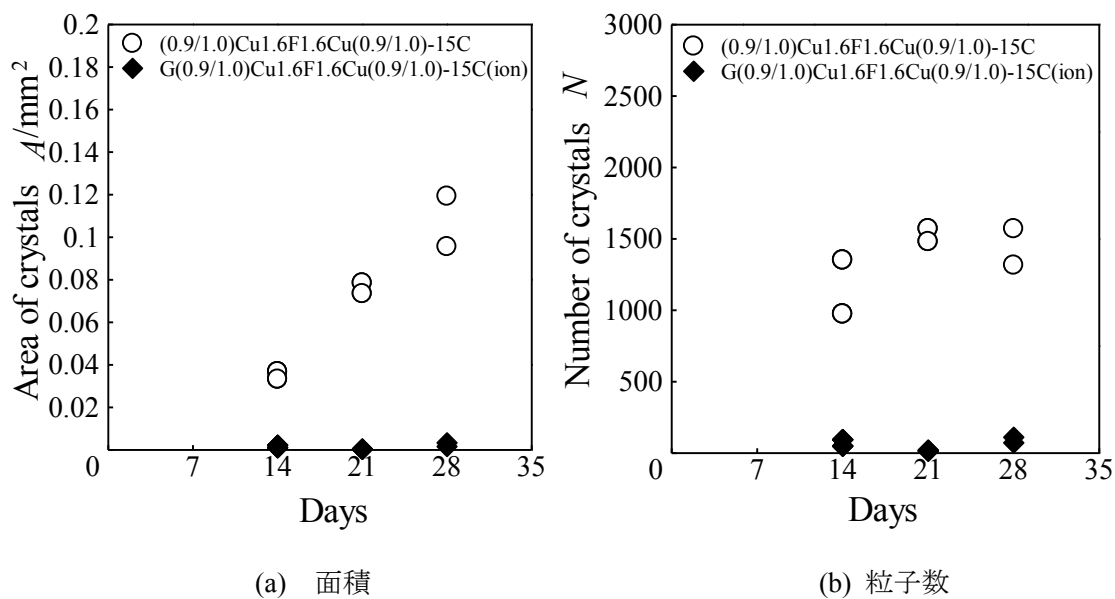


図 3.41 粒子面積および粒子数 (標準, マスク板遮蔽+高銅イオン濃度海水, 2 回目)

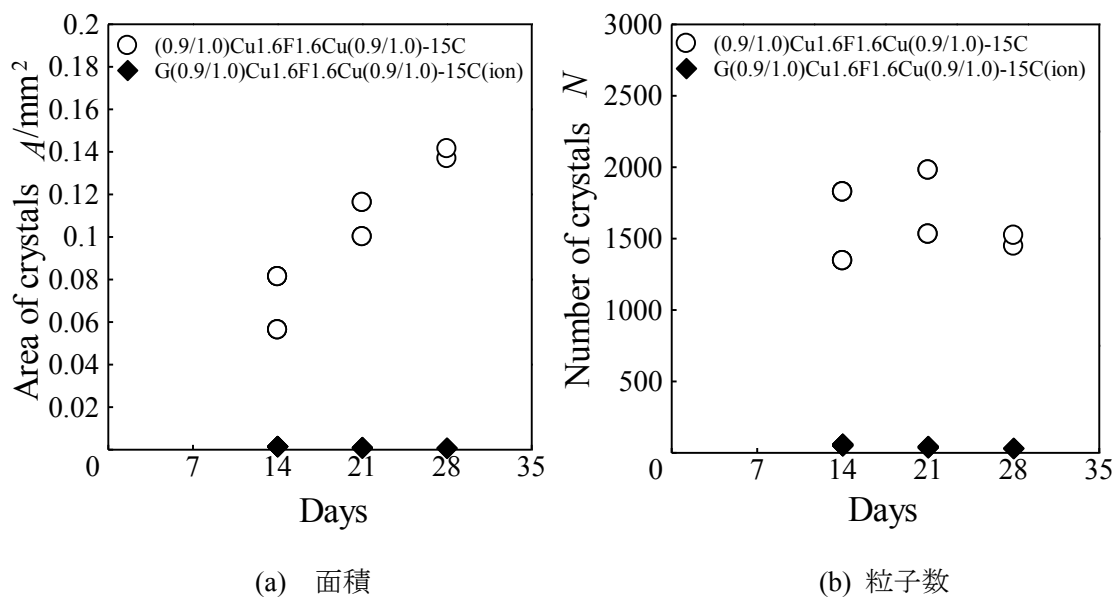


図 3.42 粒子面積および粒子数 (標準, マスク板遮蔽+高銅イオン濃度海水, 3 回目)

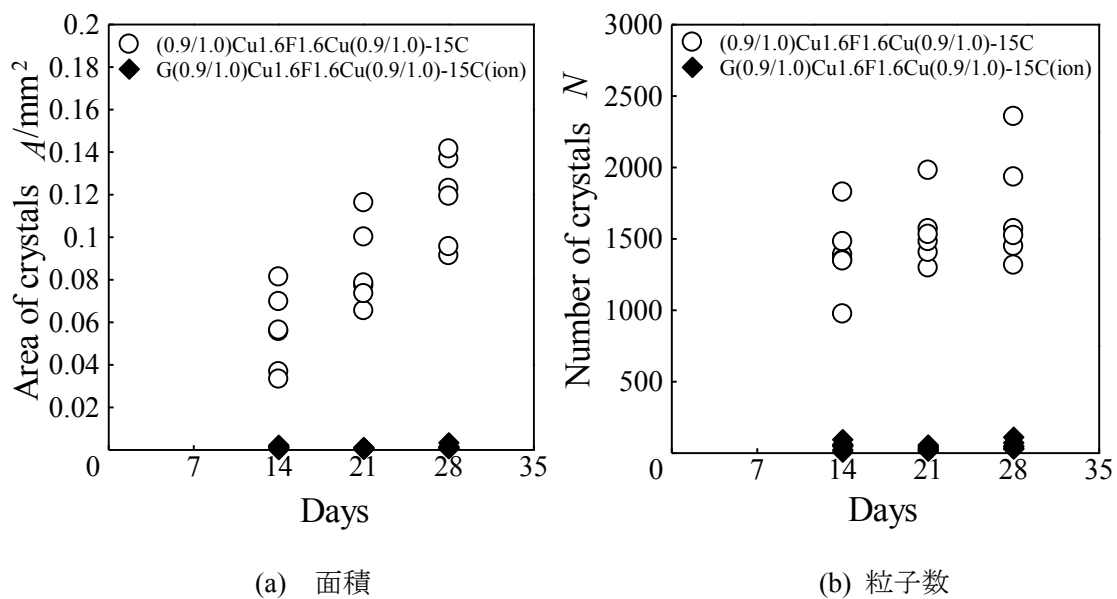
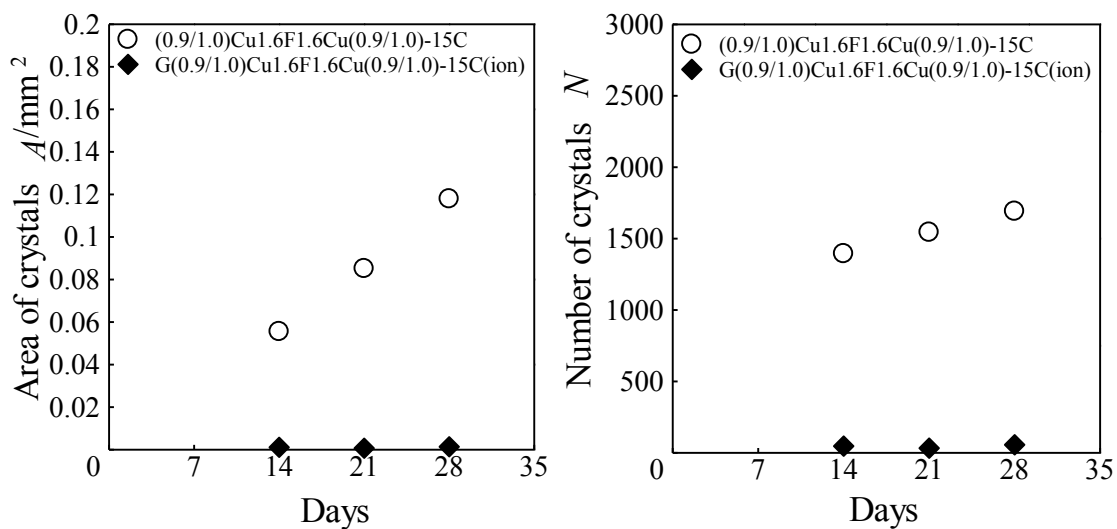


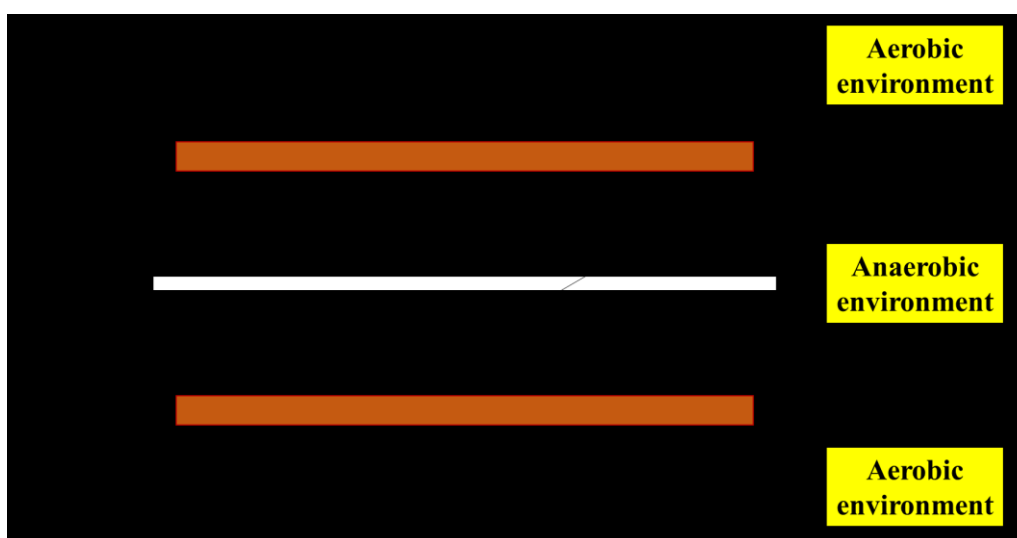
図 3.43 粒子面積および粒子数 (標準, マスク板遮蔽+高銅イオン濃度海水, まとめ)



(a) 面積

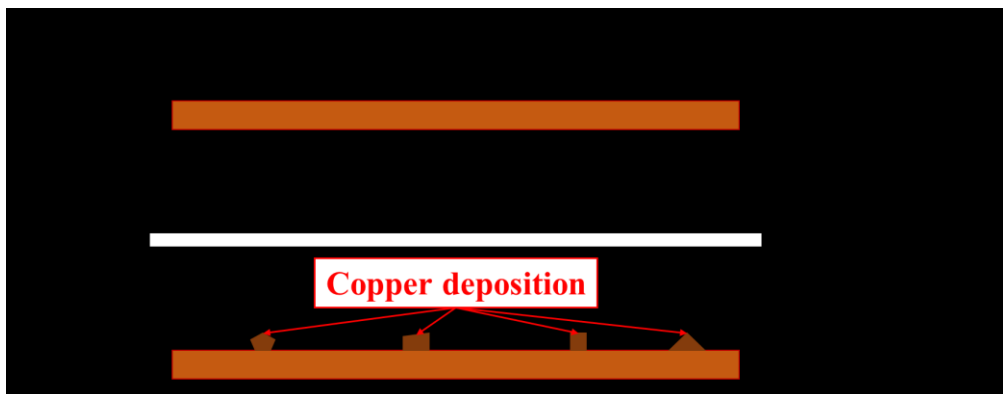
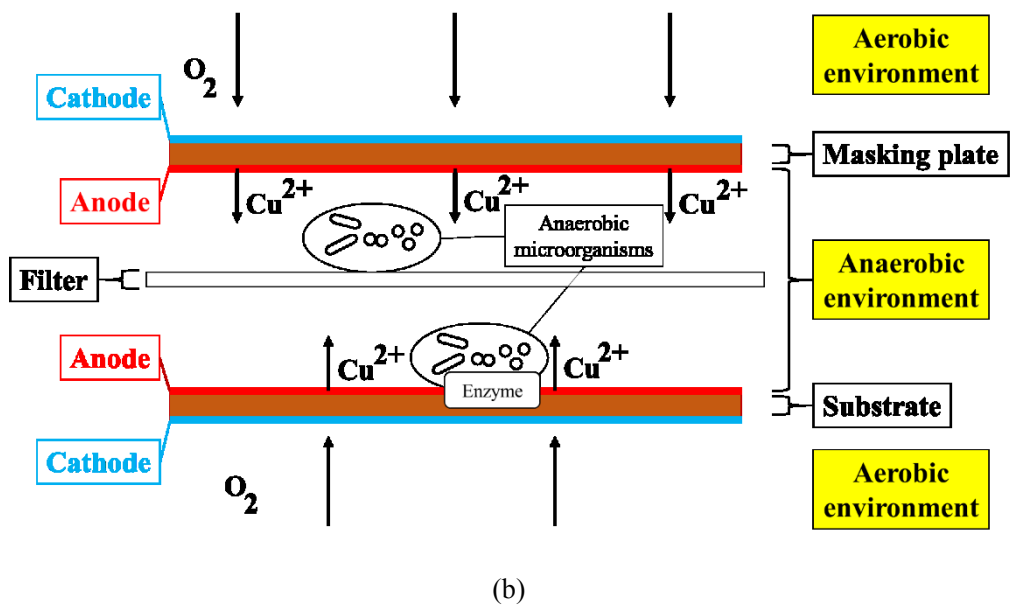
(b) 粒子数

図 3.44 粒子面積および粒子数 (標準, マスク板遮蔽+高銅イオン濃度海水, 平均値)



(a)

図 3.45 推定されるメカニズム



(c)

図 3.45 推定される MBD メカニズム

### 3.7 マスク板海水側表面粗さの影響

#### 3.7.1 実験条件

MBD の発現にはマスク板と海水の接触面積が大きく影響していることがわかった。そのため、マスク板海水側の表面粗さを大きくしてマスク板海水側の表面積を大きくすることでマスク板からの銅イオンの溶出を促進させ、MBD の促進を試みた。標準とマスク板海水側の表面粗さを  $Rz=1.6\mu\text{m}$  にしたものの比較を行った。実験条件を表 3.7 に示す。

#### 3.7.2 実験結果および考察

図 3.46 にマスク板海水側の表面粗さ  $Rz=1.6\mu\text{m}$  の試験後の試験片写真を示す。基板上に析出粒子が確認できる。

図 3.47 に 1 回目の試験で測定した粒子面積および粒子数を示す。マスク板海水側の表面粗さ  $Rz=1.6\mu\text{m}$  は 3, 4 週目で析出が見られるが、粒子面積、粒子数ともに標準よりも小さい。なお、マスク板海水側の表面粗さ  $Rz=1.6\mu\text{m}$  の 4 週目の 1 つの試験片でマスク板側に析出が見られた。

図 3.48 に 2 回目の試験で測定した粒子面積および粒子数を示す。マスク板海水側の表面粗さ  $Rz=1.6\mu\text{m}$  は 4 週目から析出が見られる。粒子面積、粒子数ともに 2~4 週目でマスク板海水側の表面粗さ  $Rz=1.6\mu\text{m}$  の方が小さい。

図 3.49 に 3 回目の試験で測定した粒子面積および粒子数を示す。マスク板海水側の表面粗さ  $Rz=1.6\mu\text{m}$  は 3, 4 週目で析出が見られるが、粒子面積、粒子数ともにマスク板海水側の表面粗さ  $Rz=1.6\mu\text{m}$  の方が小さい。3 週目のマスク板海水側の表面粗さ  $Rz=1.6\mu\text{m}$  の 1 つの試験片でマスク板側に析出が見られた。

図 3.50 に 4 回目の試験で測定した粒子面積および粒子数を示す。マスク板海水側の表面粗さ  $Rz=1.6\mu\text{m}$  は 2~4 週目で析出が見られる。粒子面積、粒子数ともに 2~4 週目でマスク板海水側の表面粗さ  $Rz=1.6\mu\text{m}$  の方が小さい。

図 3.51 に 5 回目の試験で測定した粒子面積および粒子数を示す。マスク板海水側の表面粗さ  $Rz=1.6\mu\text{m}$  は 3, 4 週目で析出が見られる。粒子面積、粒子数ともに 2~4 週目でマスク板海水側の表面粗さ  $Rz=1.6\mu\text{m}$  の方が小さい。

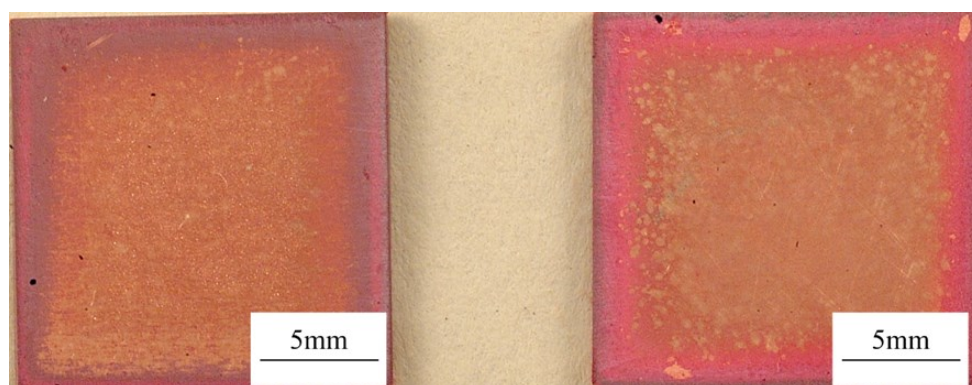
図 3.52 に実験 5 回分の全てのデータを重ねた粒子面積と粒子数を示す。粒子面積、粒子数ともにマスク板海水側の表面粗さ  $Rz=1.6\mu\text{m}$  の方が小さい。

図 3.53 に 5 回分の実験結果の平均値の粒子面積と粒子数を示す。粒子面積、粒子数ともにマスク板海水側の表面粗さ  $Rz=1.6\mu\text{m}$  の方が小さい。

1~5 回目を通して析出量を見ると標準に比べ、大幅に少ないという結果となり、マスク板海水側の表面粗さを粗くすると MBD の発現を阻害することがわかった。

表 3.7 マスク板海水側表面粗さの影響 (C1020-1/2H)

試験種別					フィルタ 処理条件			試験条件	
試験記号	試験海水	試験場所	マスク板 (海水側)	基板 (フ ィルタ 側)	枚 数	浸漬 温度	浸漬 期間	試験温度	試験 期間
			マスク板 (フィル タ側)	基板 (海 水側)					
(0.9/1.0)Cu1.6 F 1.6Cu(0.9/1.0)- 15C	有菌 海水	タグボッ クス内	圧延面	研磨面 $Rz=1.6$ $\mu\text{m}$	1 枚	22.2~ 28.7°C	5 日	21.5~ 28.9°C	2~4 週間
			研磨面 $Rz=1.6$ $\mu\text{m}$	圧延面					
1.6Cu 1.6F1.6Cu (0.9/1.0)-15C	有菌 海水	タグボッ クス内	研磨面 $Rz=1.6$ $\mu\text{m}$	研磨面 $Rz=1.6$ $\mu\text{m}$	1 枚	22.2~ 28.7°C	5 日	21.5~ 28.9°C	2~4 週間
			研磨面 $Rz=1.6$ $\mu\text{m}$	圧延面					



(a) 基板

(b) マスク板

図 3.46 試験後の試験片写真 (マスク板海水側の表面粗さ  $Rz=1.6\mu\text{m}$ , 試験期間 28 日)

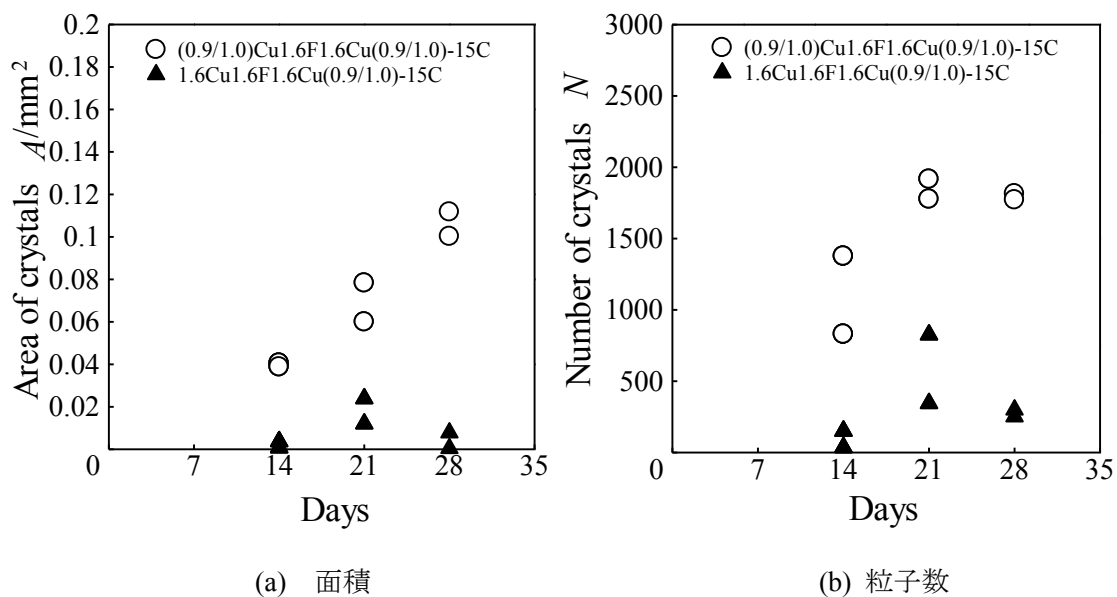


図 3.47 粒子面積および粒子数 (標準, マスク板海水側の表面粗さ  $Rz=1.6\mu\text{m}$ , 1 回目)

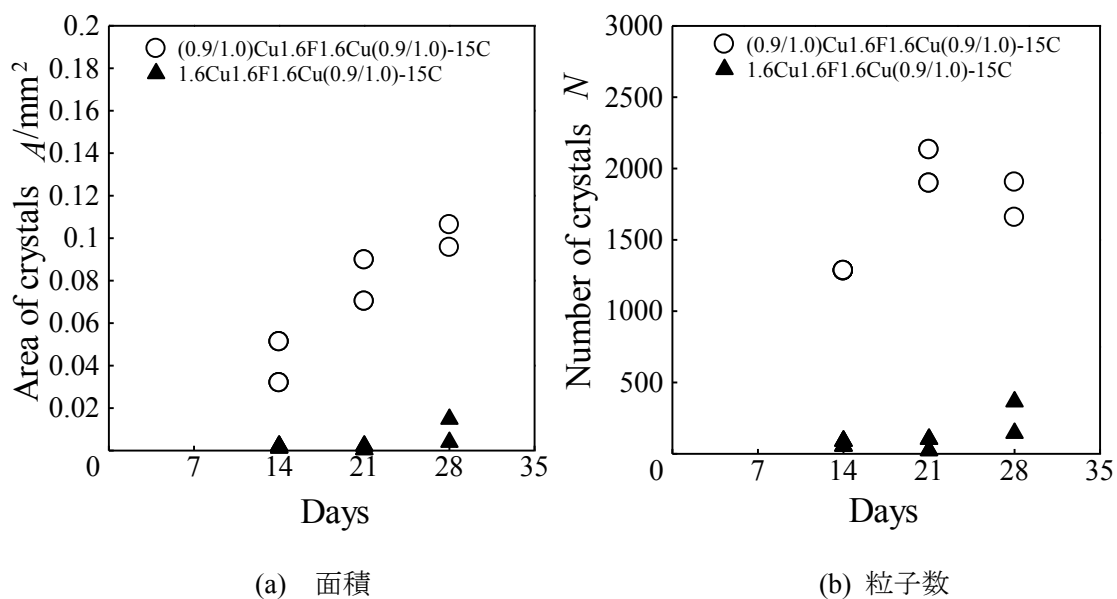


図 3.48 粒子面積および粒子数 (標準, マスク板海水側の表面粗さ  $Rz=1.6\mu\text{m}$ , 2 回目)

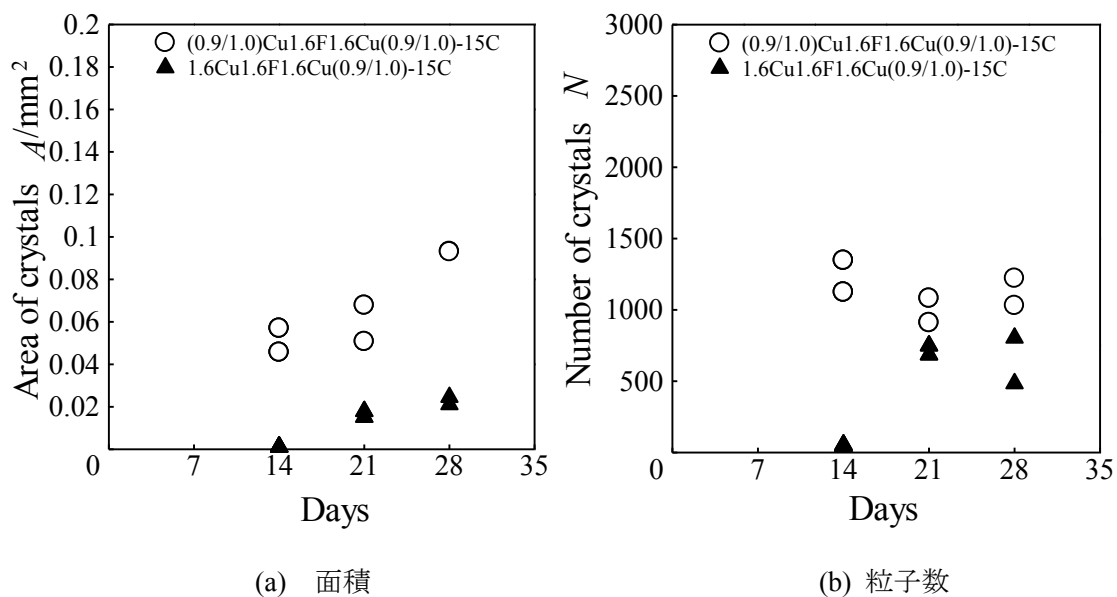


図 3.49 粒子面積および粒子数（標準，マスク板海水側の表面粗さ  $Rz=1.6\mu\text{m}$ ，3 回目）

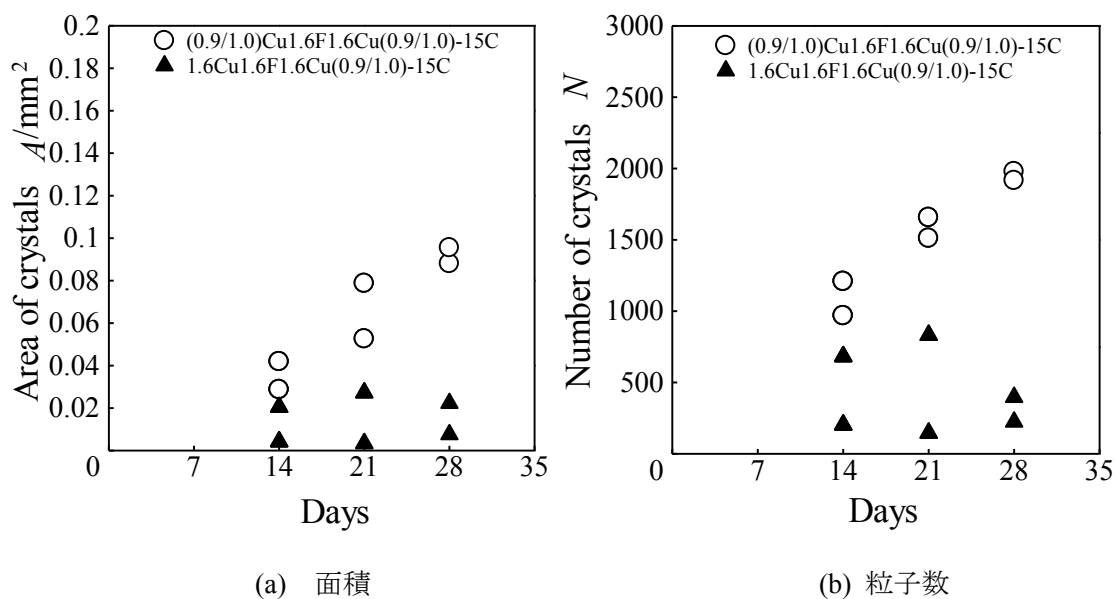


図 3.50 粒子面積および粒子数（標準，マスク板海水側の表面粗さ  $Rz=1.6\mu\text{m}$ ，4 回目）



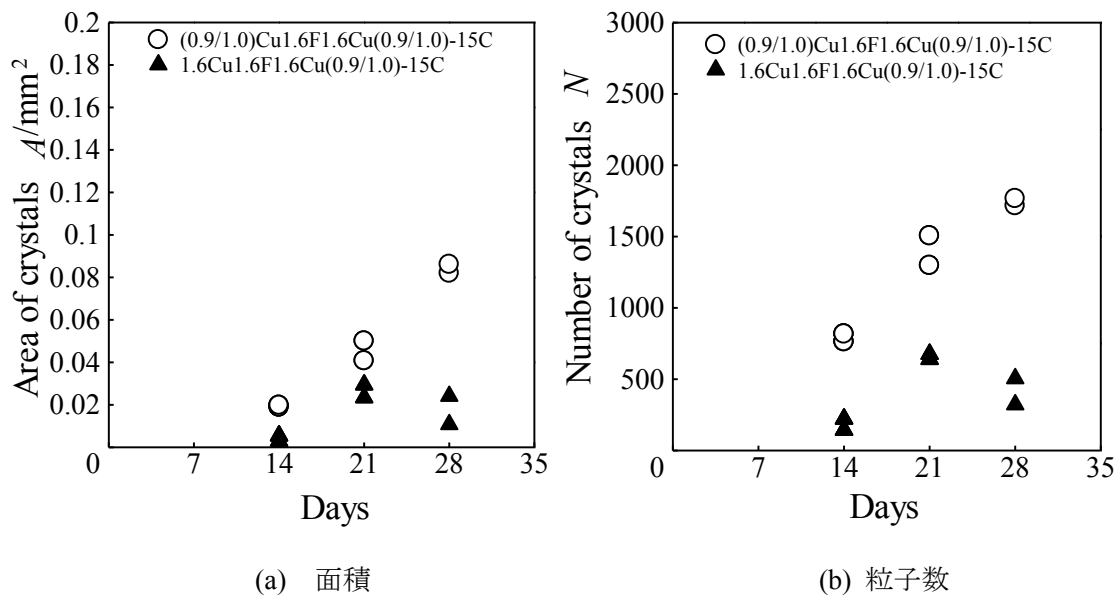


図 3.51 粒子面積および粒子数（標準，マスク板海水側の表面粗さ  $Rz=1.6\mu\text{m}$ ，5 回目）

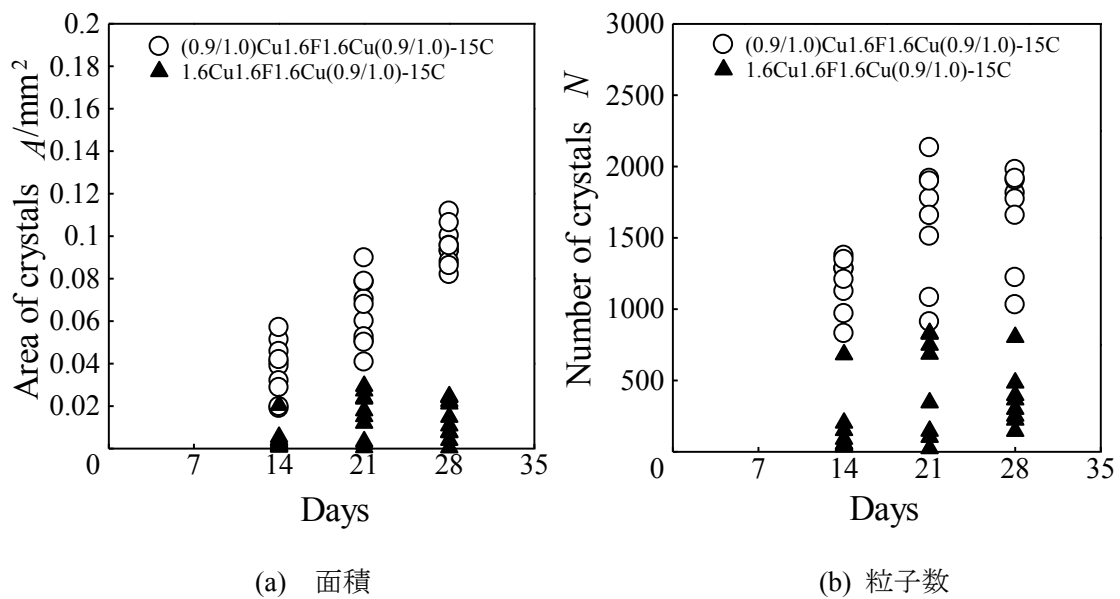


図 3.52 粒子面積および粒子数（標準，基板下面をカバーガラスで遮蔽，まとめ）

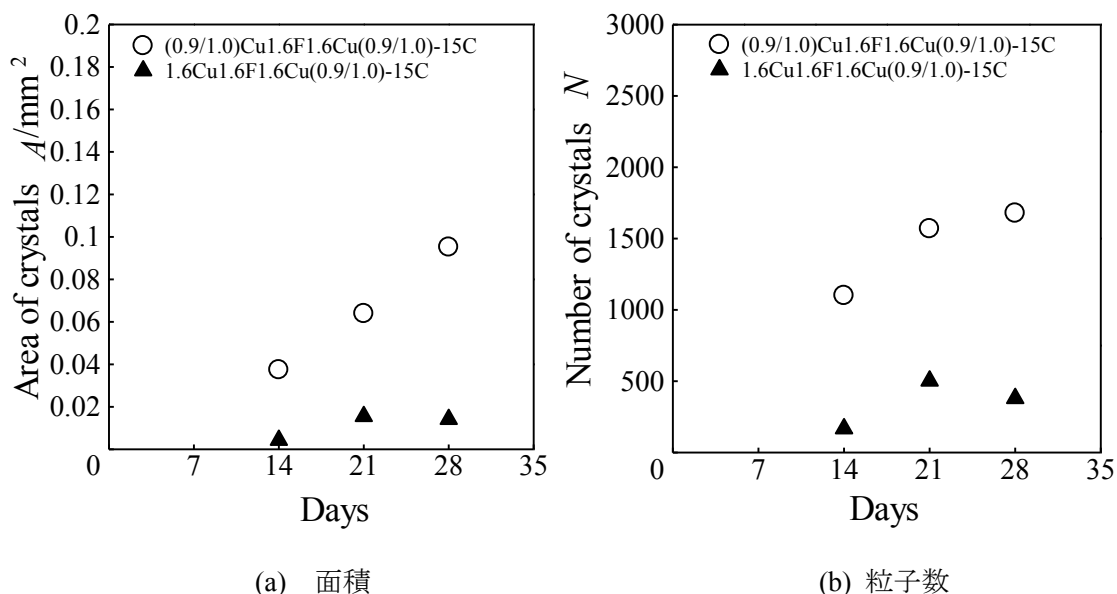


図 3.53 粒子面積および粒子数（標準，マスク板海水側の表面粗さ  $Rz=1.6\mu\text{m}$ ，平均値）

### 3.8 基板海水側表面粗さの影響

#### 3.8.1 実験条件

基板海水側表面粗さの影響について調べた。標準と基板海水側の表面粗さ  $Rz=1.6\mu\text{m}$  にしたものとの比較を行った。実験条件を表 3.8 に示す。

#### 3.8.2 実験結果および考察

図 3.54 に基板海水側の表面粗さ  $Rz=1.6\mu\text{m}$  の試験後の試験片写真を示す。基板上に析出粒子が確認できる。

図 3.55 に 1 回目の試験で測定した粒子面積および粒子数を示す。粒子面積は標準と同程度であるが、基板海水側の表面粗さ  $Rz=1.6\mu\text{m}$  の方がわずかに大きい。粒子数も標準と同程度であるが、3、4 週目で基板海水側の表面粗さ  $Rz=1.6\mu\text{m}$  の方がわずかに大きい。

図 3.56 に 2 回目の試験で測定した粒子面積および粒子数を示す。粒子面積は標準と同程度である。粒子数は 2、3 週目で基板海水側の表面粗さ  $Rz=1.6\mu\text{m}$  の方がわずかに大きい。

図 3.57 に 3 回目の試験で測定した粒子面積および粒子数を示す。粒子面積、粒子数ともに標準と同程度である。

図 3.58 に実験 3 回分の全てのデータを重ねた粒子面積と粒子数を示す。粒子面積、粒子数ともに標準と同程度である。

図 3.59 に 3 回分の実験結果の平均値の粒子面積と粒子数を示す。粒子面積、粒子数は標準と同程度である。

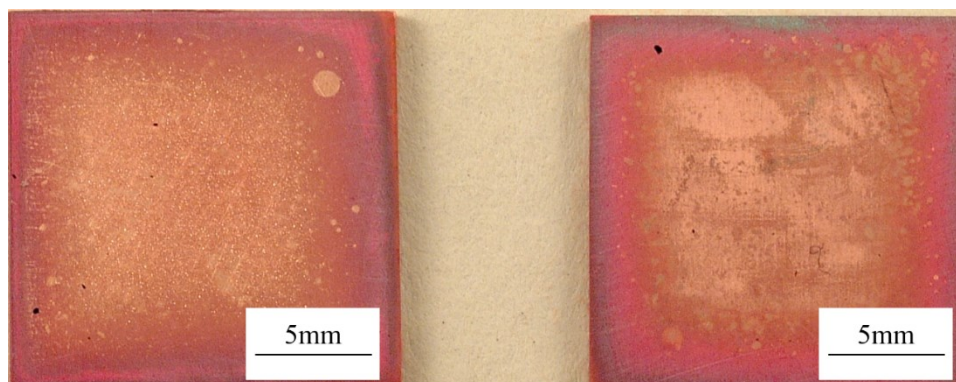
図 3.60 に粒子面積と平均粒子直径の関係を示す。平均粒子直径は  $5\sim 11\mu\text{m}$  の範囲にあり、標準と同程度である。

析出量が標準と同程度となったことから、基板の海水側表面粗さは MBD の発現に影響し

ていないことがわかった。

表 3.8 基板海水側表面粗さの影響 (C1020-1/2H)

試験種別					フィルタ 処理条件			試験条件	
試験記号	試験海水	試験場所	マスク板 (海水側)	基板 (フ ィルタ 側)	枚 数	浸漬 温度	浸漬 期間	試験温度	試験 期間
			マスク板 (フィル タ側)	基板 (海 水側)					
(0.9/1.0)Cu1.6 F 1.6Cu(0.9/1.0)- 15C	有菌 海水	タグボッ クス内	圧延面	研磨面 $Rz=1.6$ $\mu\text{m}$	1 枚	22.2~ 28.7°C	5 日	21.5~ 28.9°C	2~4 週間
			研磨面 $Rz=1.6$ $\mu\text{m}$	圧延面					
(0.9/1.0)Cu 1.6F1.6Cu 1.6-15C	有菌 海水	タグボッ クス内	圧延面	研磨面 $Rz=1.6$ $\mu\text{m}$	1 枚	22.2~ 28.7°C	5 日	21.5~ 28.9°C	2~4 週間
			研磨面 $Rz=1.6$ $\mu\text{m}$	研磨面 $Rz=1.6$ $\mu\text{m}$					



(a) 基板

(b) マスク板

図 3.54 試験後の試験片写真 (基板海水側の表面粗さ  $Rz=1.6\mu\text{m}$ , 試験期間 28 日)

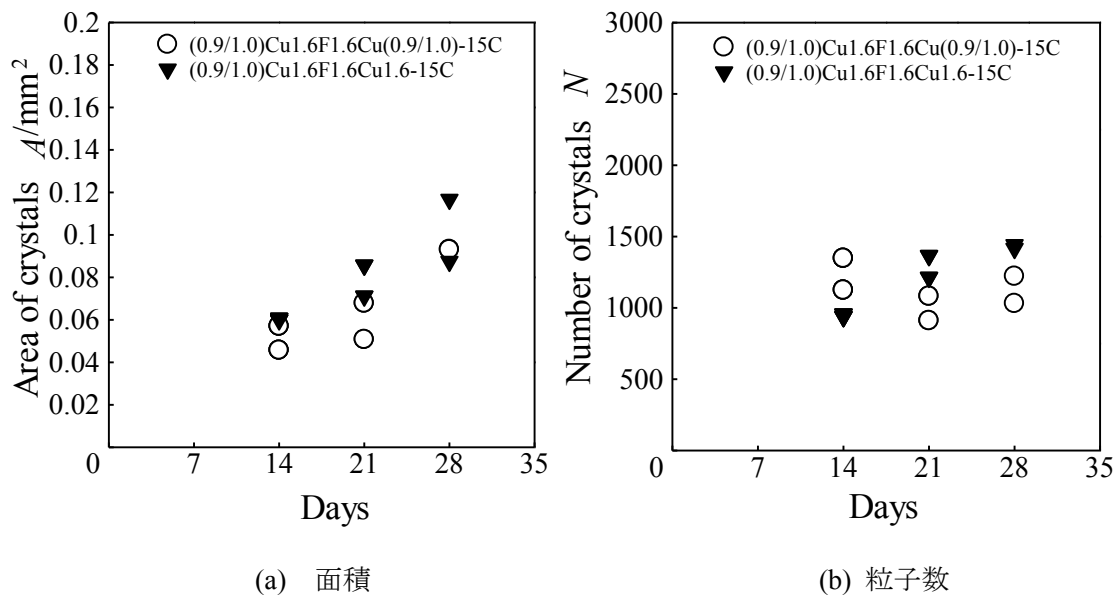


図 3.55 粒子面積および粒子数（標準，基板海水側の表面粗さ  $Rz=1.6\mu\text{m}$ ，1 回目）

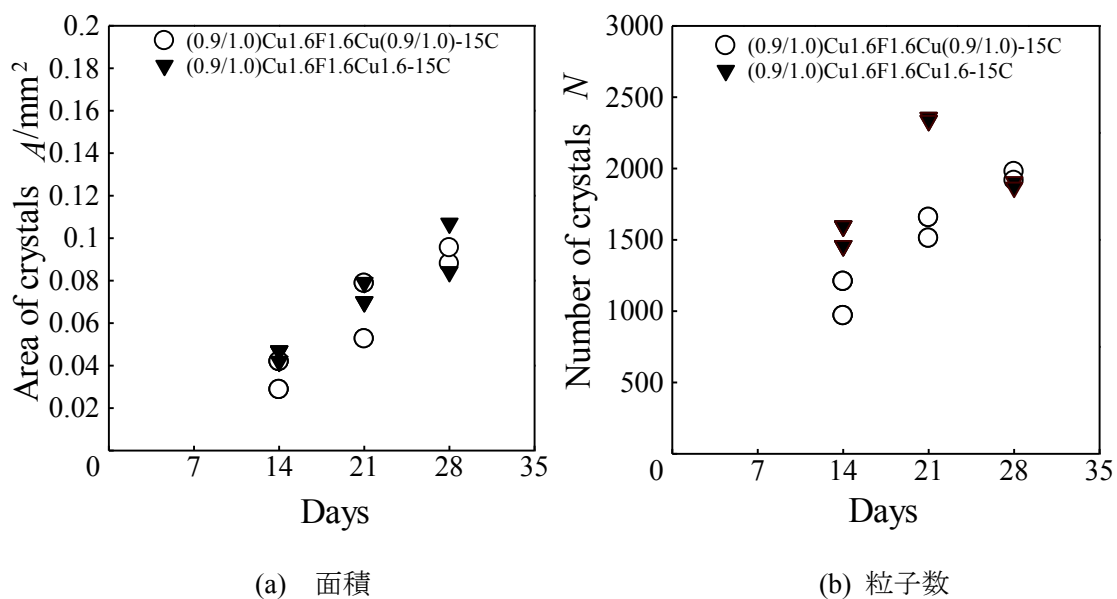


図 3.56 粒子面積および粒子数（標準，基板海水側の表面粗さ  $Rz=1.6\mu\text{m}$ ，2 回目）

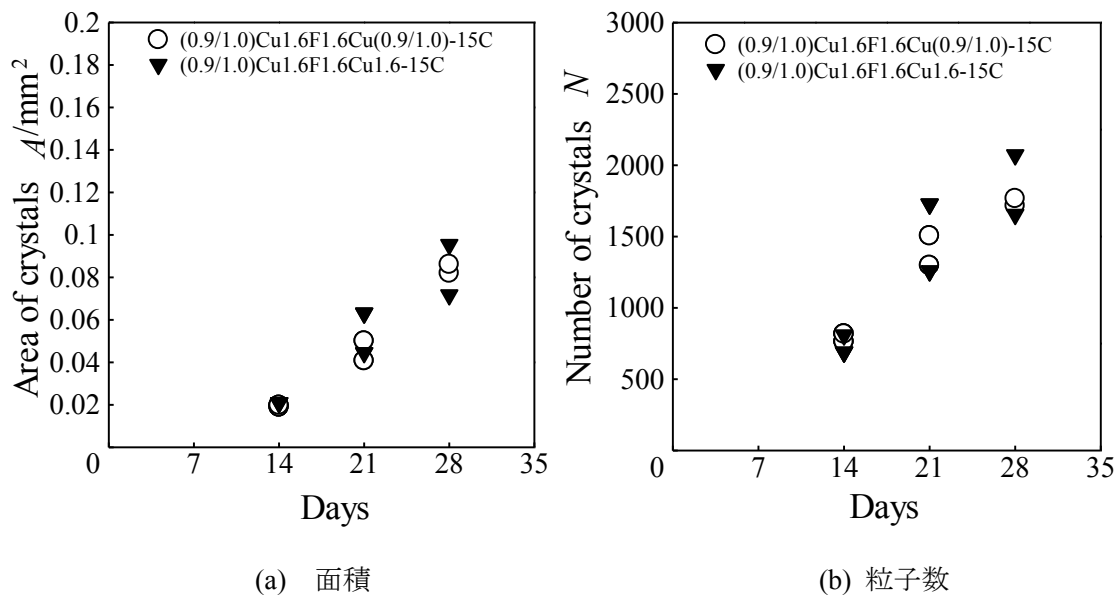


図 3.57 粒子面積および粒子数（標準，基板海水側の表面粗さ  $R_z=1.6\mu\text{m}$ ，3 回目）

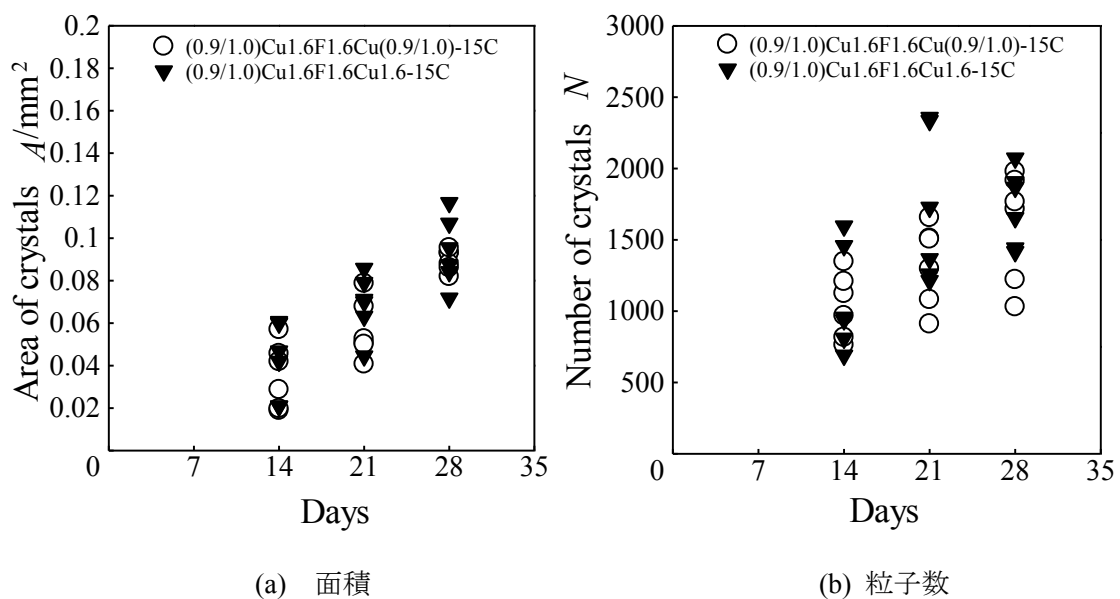


図 3.58 粒子面積および粒子数（標準，基板海水側の表面粗さ  $R_z=1.6\mu\text{m}$ ，まとめ）

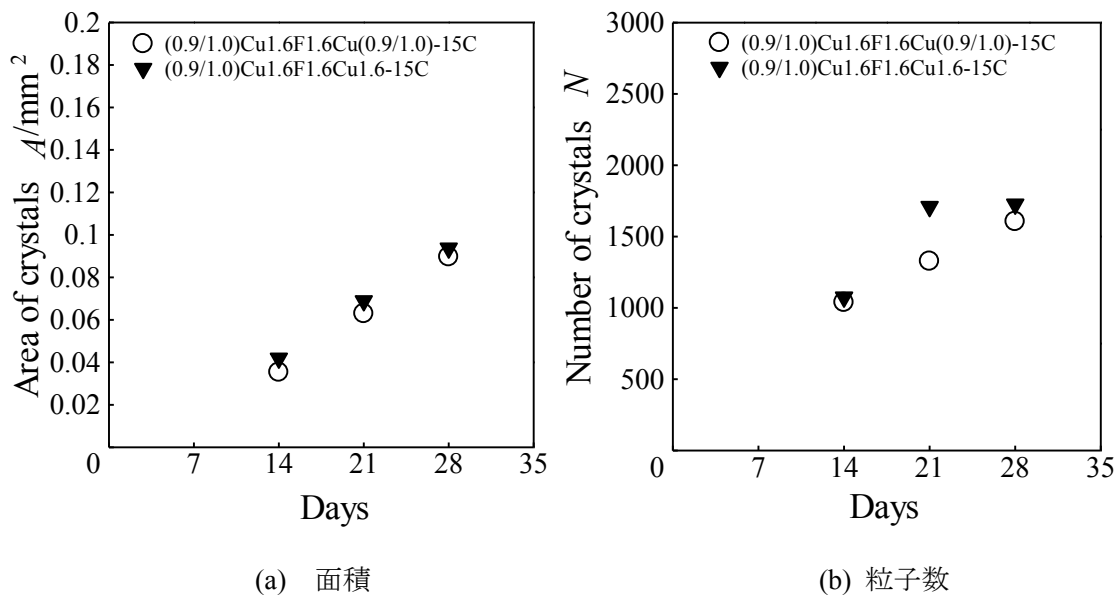


図 3.59 粒子面積および粒子数（標準，基板海水側の表面粗さ  $R_z=1.6\mu\text{m}$ ，平均値）

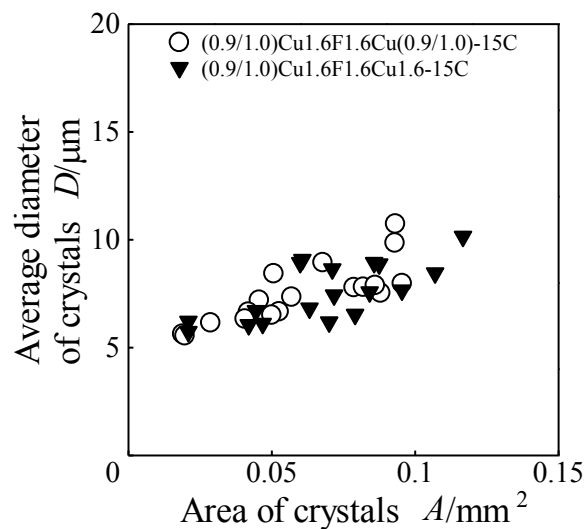


図 3.60 粒子面積と平均粒子直径（標準，基板海水側の表面粗さ  $R_z=1.6\mu\text{m}$ ）

### 3.9 試験片を一段追加することの影響

#### 3.9.1 実験条件

試験片を一段追加することの影響について検討した。標準と試験片を一段追加したものの比較を行った。実験条件を表 3.9 に示す。

#### 3.9.2 実験結果および考察

図 3.61 に試験片を一段追加した上段の試験後の試験片写真，図 3.62 に試験片を一段追加

した下段の試験後の試験片写真を示す。上段、下段ともに基板上に析出粒子が確認できる。

図 3.63 に 1 回目の試験で測定した粒子面積および粒子数を示す。粒子面積は標準が一番大きく、上段、下段の順となっている。粒子数は標準と上段が同程度となり、下段が小さい。

図 3.64 に 1 回目の試験で測定した粒子面積および粒子数の上段と下段の合計を示す。粒子面積は標準と上段と下段を合計したものと同程度である。粒子数については合計すると標準よりも大きい。

図 3.65, 図 3.66 に 2 回目の試験で測定した粒子面積および粒子数を示す。粒子面積、粒子数ともに 2~4 週目で標準と上段が同程度となり、下段が最も小さい。合計すると 2~4 週目で標準よりも大きい。

図 3.67, 図 3.68 に 3 回目の試験で測定した粒子面積および粒子数を示す。粒子面積、粒子数ともに 2, 4 週目で標準と上段が同程度となり、3 週目で上段が標準よりも大きい。2~4 週目で下段が最も小さい。合計すると 2, 4 週目で標準と同程度となり、3 週目で標準よりも大きい。

図 3.69, 図 3.70 に 4 回目の試験で測定した粒子面積および粒子数を示す。粒子面積、粒子数ともに 2~4 週目で標準と上段が同程度となり、下段が最も小さい。合計すると 2 週目で標準と同程度となり、3, 4 週目で標準よりも大きい。

図 3.71, 図 3.72 に実験 4 回分の全てのデータを重ねた粒子面積と粒子数を示す。粒子面積、粒子数ともに 2~4 週目で標準と上段が同程度であり、下段が最も小さい。合計すると 2~4 週目で標準よりも大きい。

図 3.73, 図 3.74 に 4 回分の実験結果の平均値の粒子面積と粒子数を示す。粒子面積、粒子数ともに 2~4 週目で標準と上段が同程度であり、下段が最も小さい。合計すると 2~4 週目で標準よりも大きい。

図 3.75 に粒子面積と平均粒子直径の関係を示す。平均粒子直径は 5~9 $\mu\text{m}$  の範囲にあり、標準と同程度である。

試験片を一段追加することで析出量を増加させることはできたが、2 倍に増加させることはできず、増加量もわずかであった。上段と下段の析出量を見ると標準と上段が同程度となり、下段が最も少なくなった。下段の析出量が少なくなったのは、銅板間にかかる力が大きくなったことが原因と考えられる。銅粒子の析出量を増加させる場合、試験片を上積み上げていくという方法は適していないことがわかった。

表 3.9 試験片を一段追加することの影響 (C1020-1/2H)

試験種別					フィルタ 処理条件			試験条件	
試験記号	試験海水	試験場所	マスク板 (海水側)	基板 (フ ィルタ 側)	枚 数	浸漬 温度	浸漬 期間	試験温度	試験 期間
			マスク板 (フィル タ側)	基板 (海 水側)					
(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0) -15C	有菌 海水	タグボッ クス内	圧延面	研磨面 Rz=1.6 μm	1 枚	21.5~ 28.9℃	5 日	21.5~ 28.9℃	2~4 週間
			研磨面 Rz=1.6 μm	圧延面					
(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu1.6F 1.6Cu(0.9/10) -15C	有菌 海水	タグボッ クス内	圧延面	研磨面 Rz=1.6 μm	2 枚	21.5~ 28.9℃	5 日	21.5~ 28.9℃	2~4 週間
			研磨面 Rz=1.6 μm	圧延面					

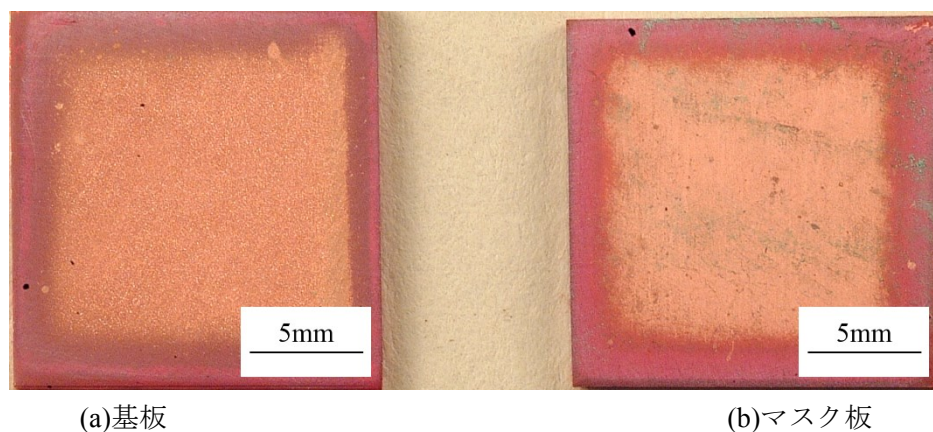
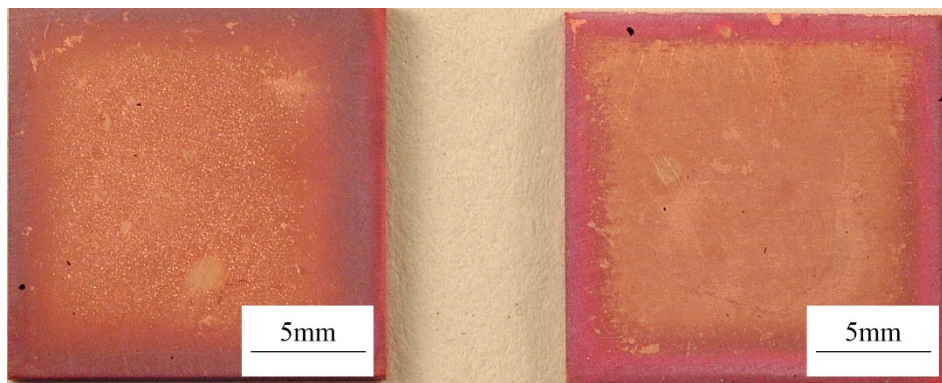


図 3.61 試験後の試験片写真 (試験片を一段追加 (上段), 試験期間 28 日)

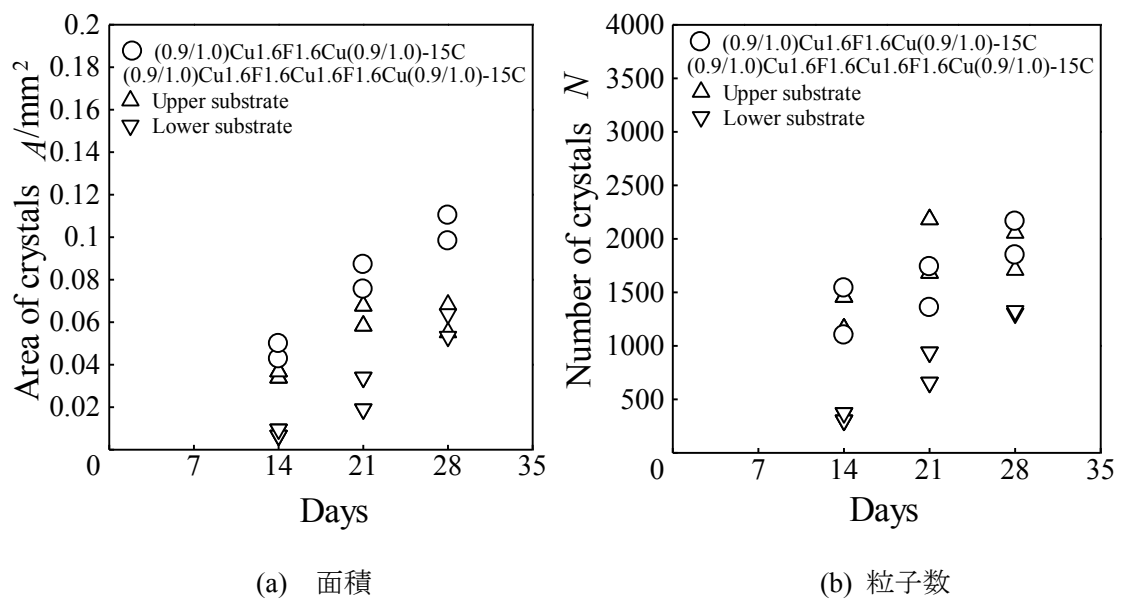




(a)基板

(b)マスク板

図 3.62 試験後の試験片写真 (試験片を一段追加 (下段), 試験期間 28 日)



(a) 面積

(b) 粒子数

図 3.63 粒子面積および粒子数 (標準, 上段, 下段, 1 回目)

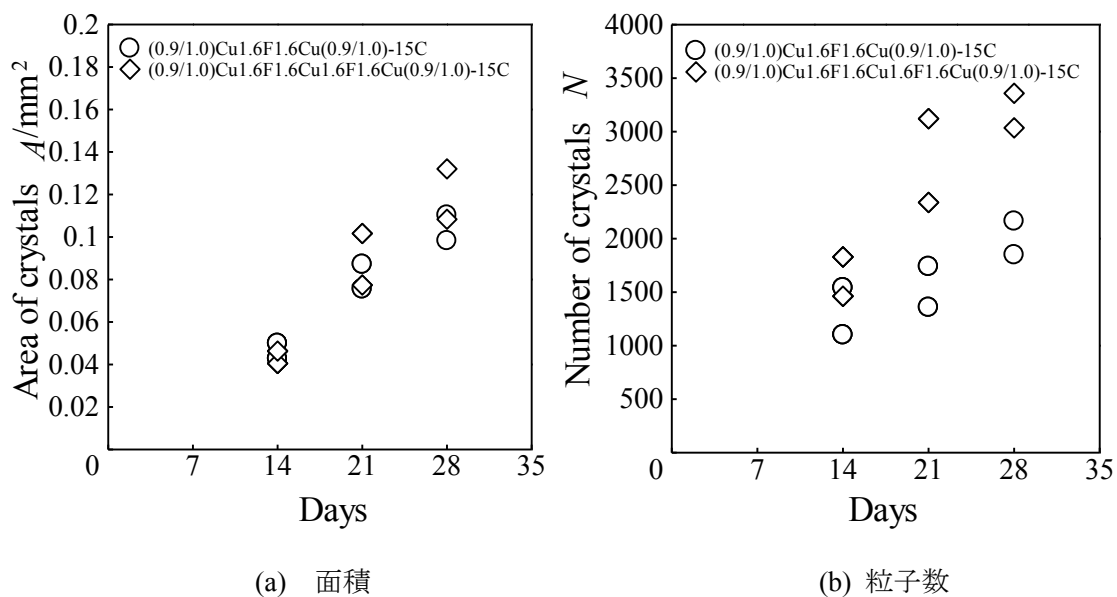


図 3.64 粒子面積および粒子数 (標準, 上段と下段の合計, 1 回目)

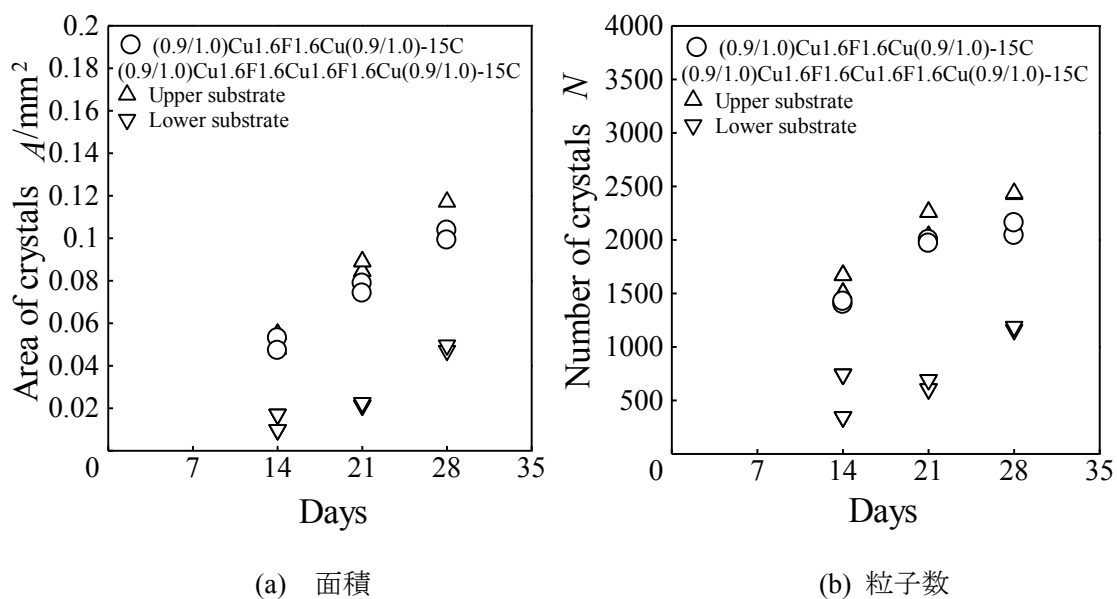


図 3.65 粒子面積および粒子数 (標準, 上段, 下段, 2 回目)

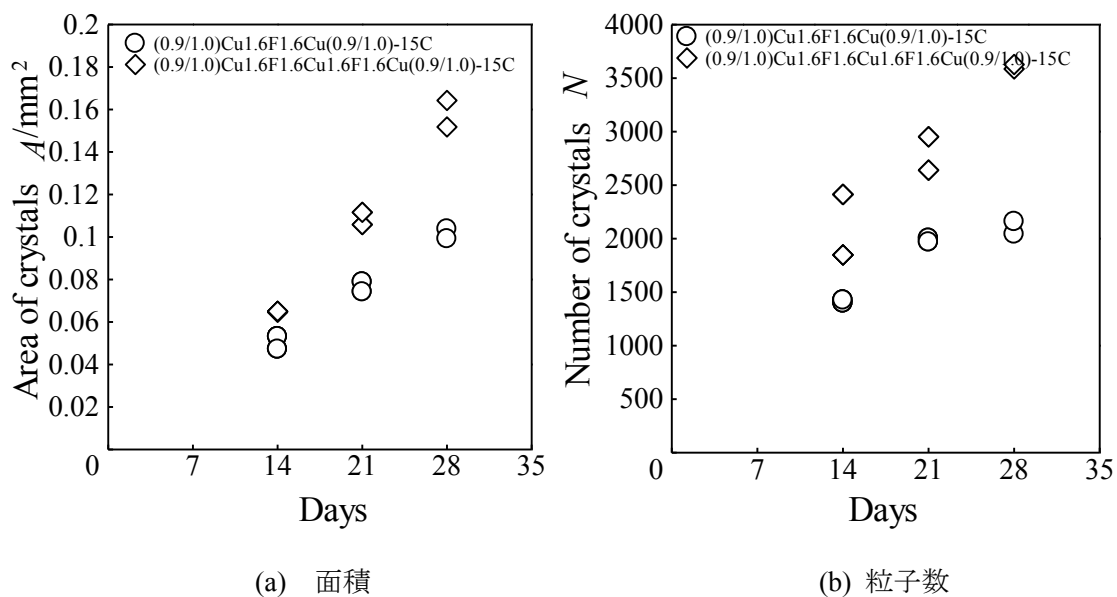


図 3.66 粒子面積および粒子数 (標準, 上段と下段の合計, 2 回目)

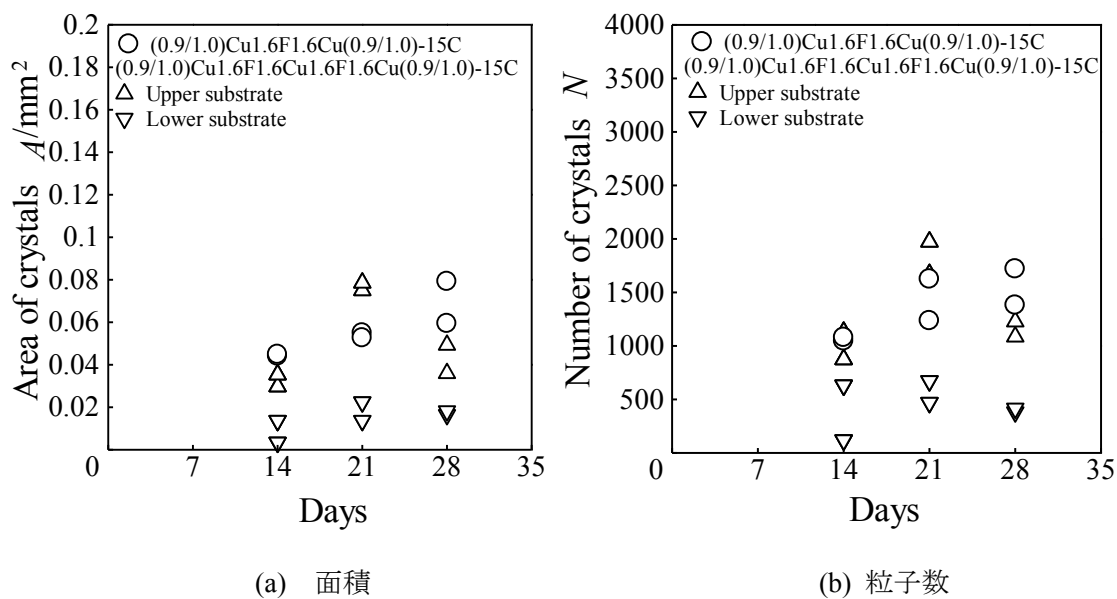


図 3.67 粒子面積および粒子数 (標準, 上段, 下段, 3 回目)

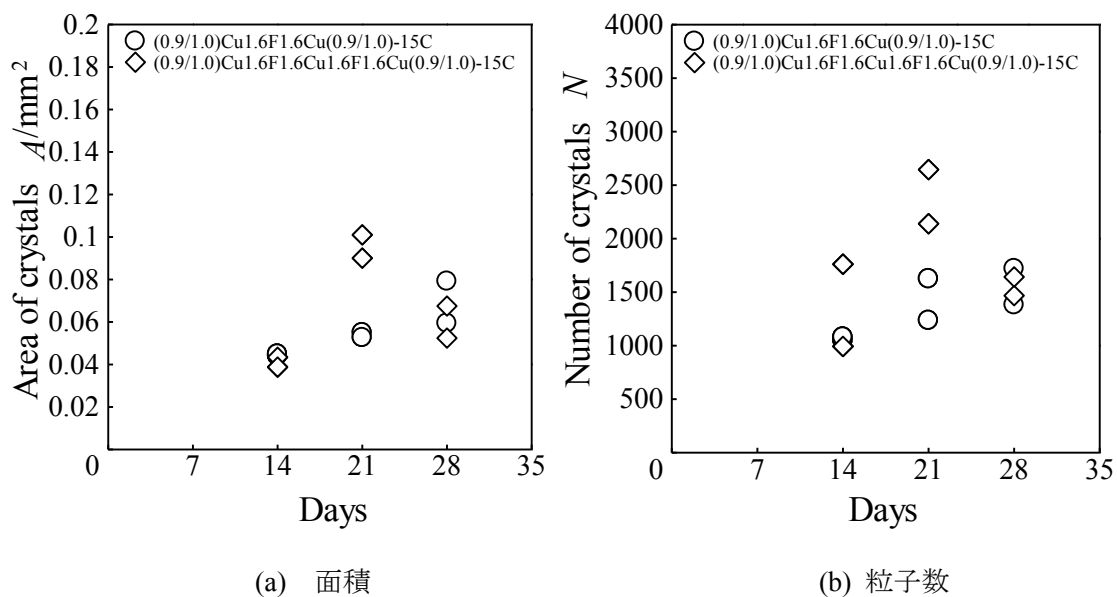


図 3.68 粒子面積および粒子数 (標準, 上段と下段の合計, 3 回目)

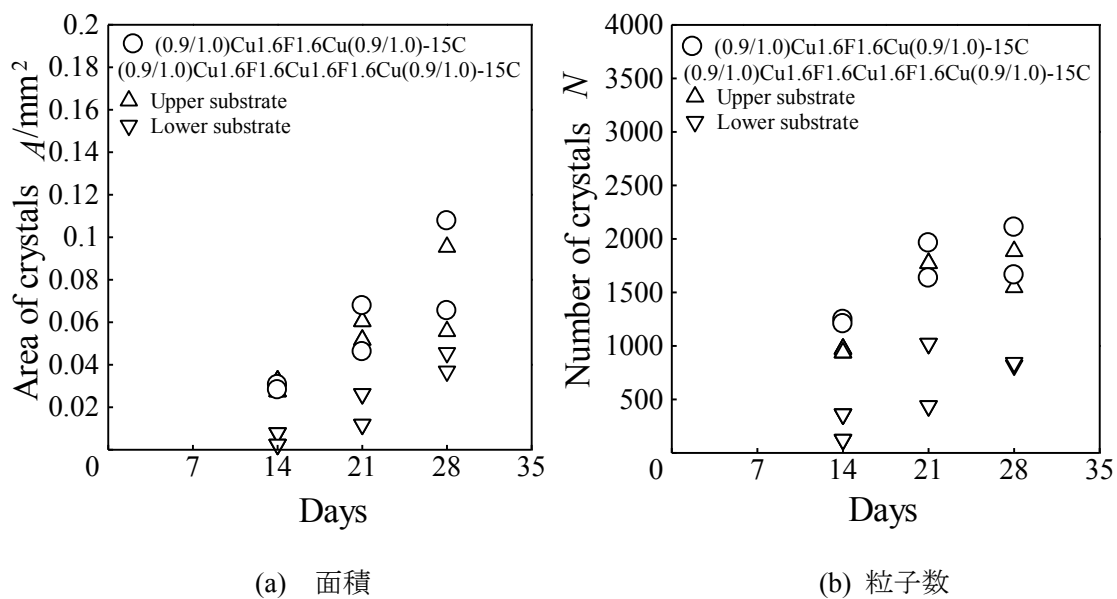


図 3.69 粒子面積および粒子数 (標準, 上段, 下段, 4 回目)

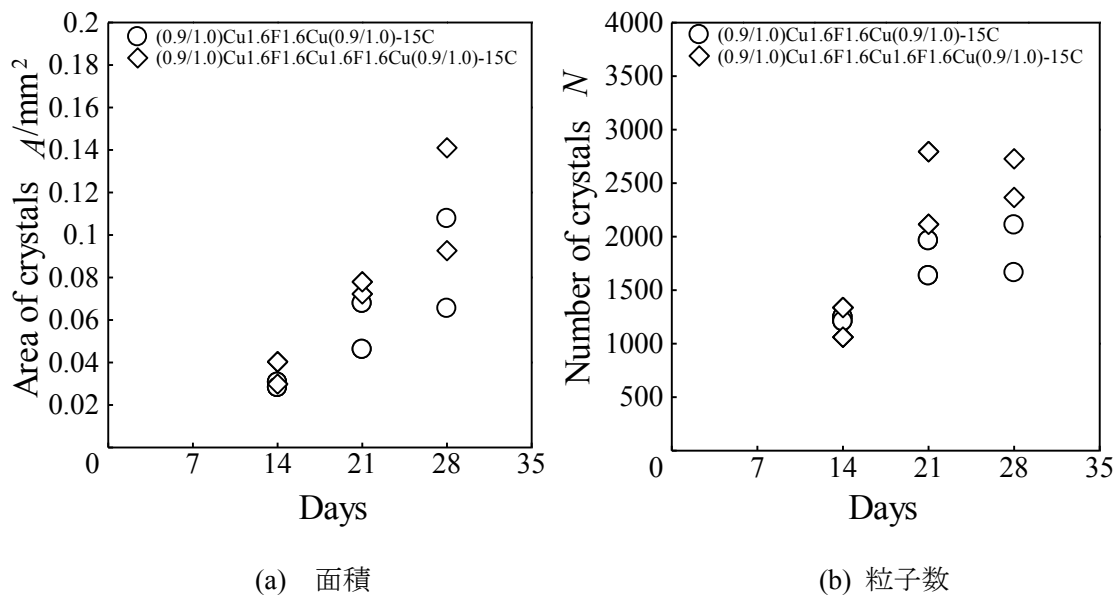


図 3.70 粒子面積および粒子数 (標準, 上段と下段の合計, 4 回目)

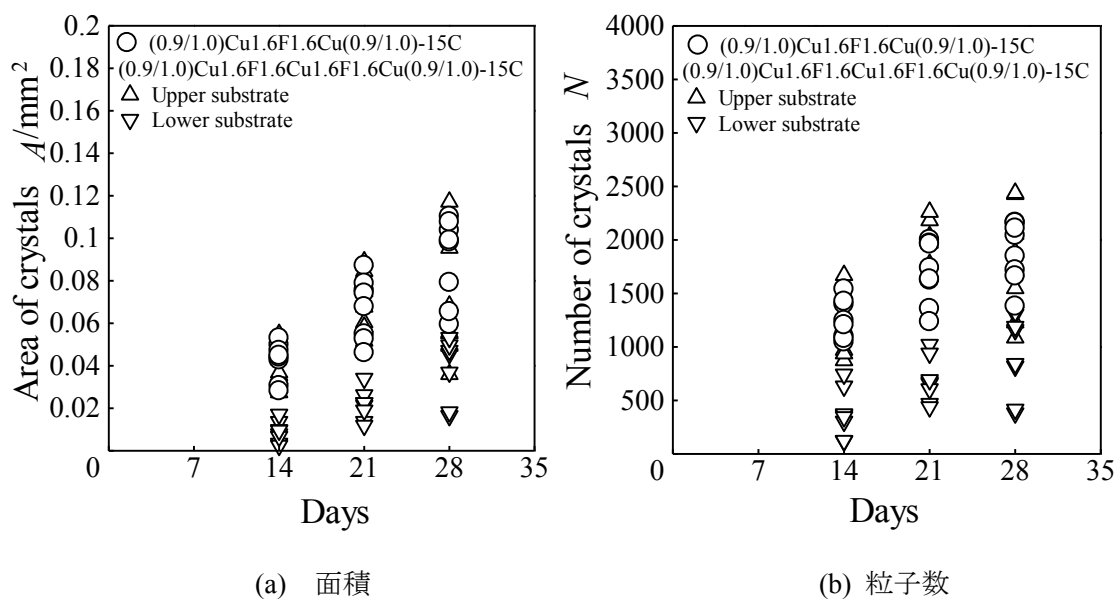
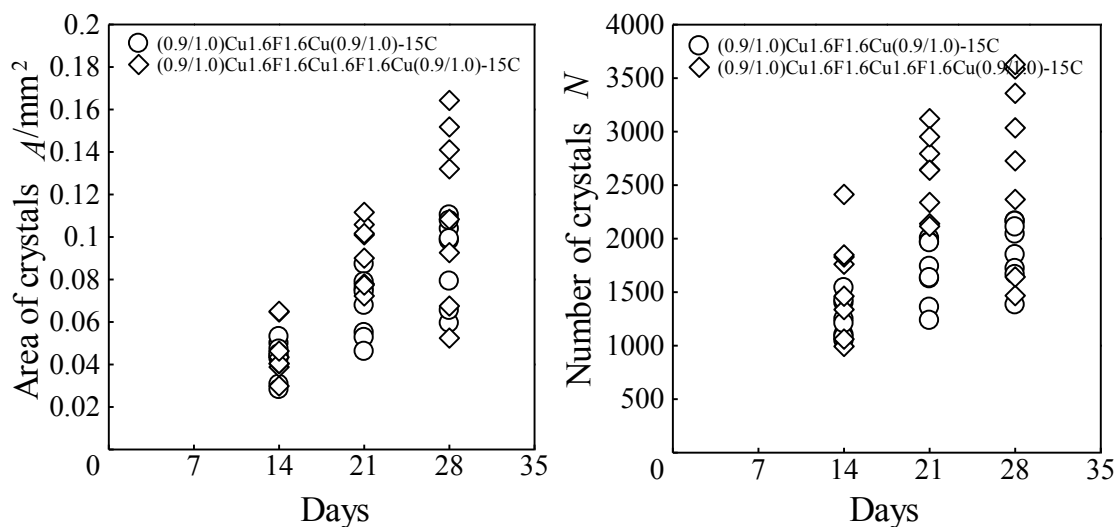


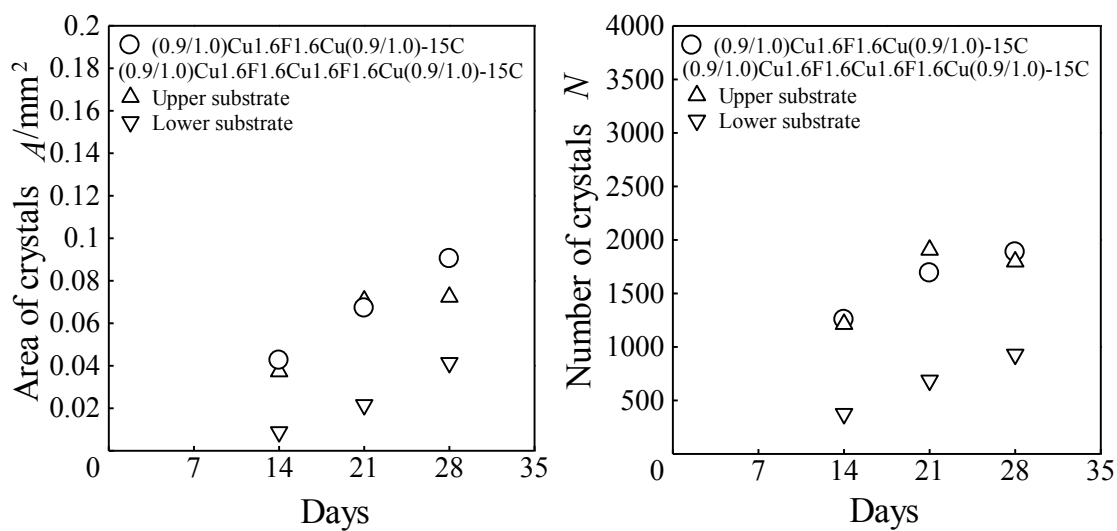
図 3.71 粒子面積および粒子数 (標準, 上段, 下段, まとめ)



(a) 面積

(b) 粒子数

図 3.72 粒子面積および粒子数 (標準, 上段と下段の合計, まとめ)



(a) 面積

(b) 粒子数

図 3.73 粒子面積および粒子数 (標準, 上段, 下段, 平均値)

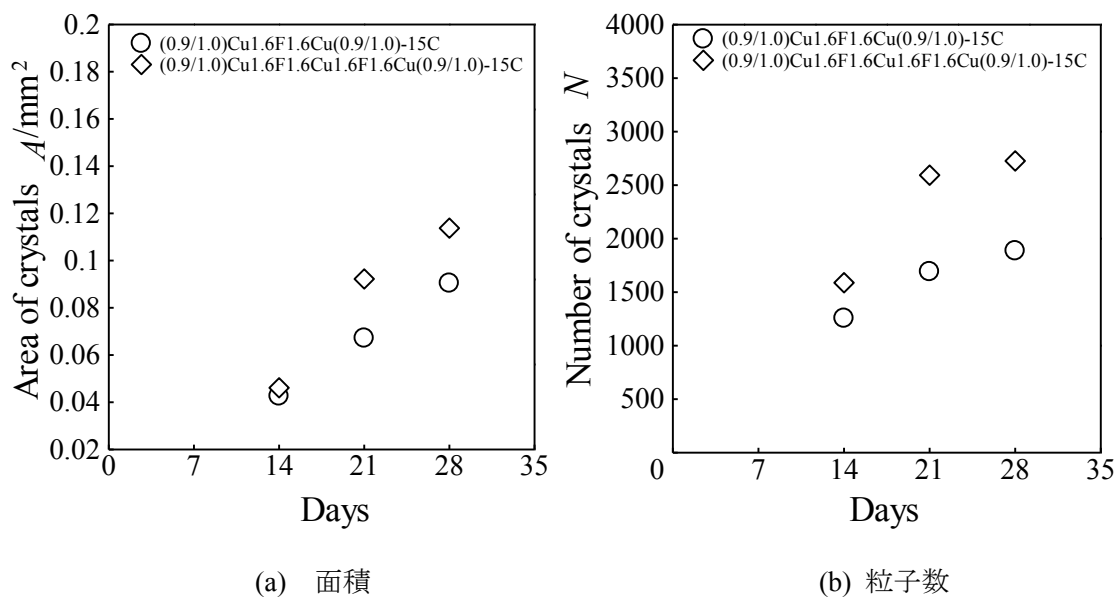


図 3.74 粒子面積および粒子数（標準，上段と下段の合計，平均値）

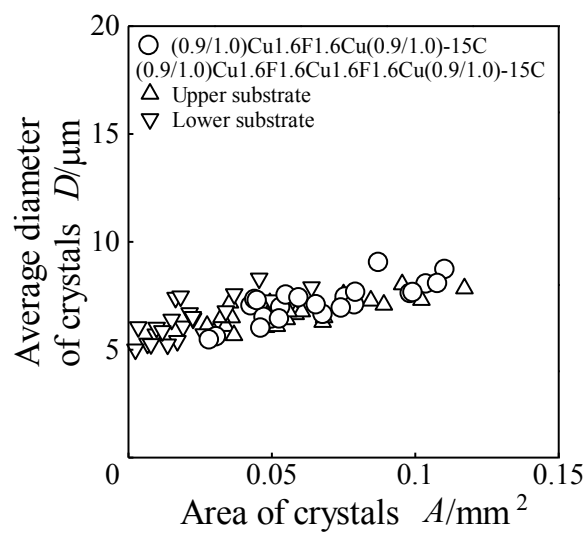


図 3.75 粒子面積と平均粒子直径（標準，上段，下段）

### 3.10 pH および溶存酸素濃度，銅イオン濃度の測定

#### 3.10.1 pH の測定結果

MBD 生成プロセスを調べるため，試験前と試験後の海水の pH の変化を測定した．測定結果を図 3.76～図 3.84 に示す．試験前と試験後ではあまり変化がなく試験期間による変化も $\pm 0.5$  程度という安定した値を示している．ゆえに，MBD の反応過程では炭酸のような pH を変化させる反応物は生成されないことがわかった．嫌気性微生物は pH = 7~8 前後の環境下で最も活発に活動するため<sup>(36)</sup>，測定された pH の値も概ねこの辺りにあることから嫌気性微生物が活動していると思われる．試験条件による明確な違いは見られない．

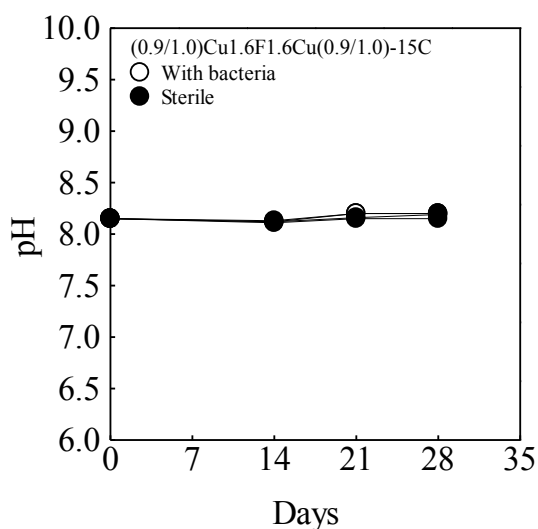


図 3.76 pH 測定結果  
(有菌，滅菌)

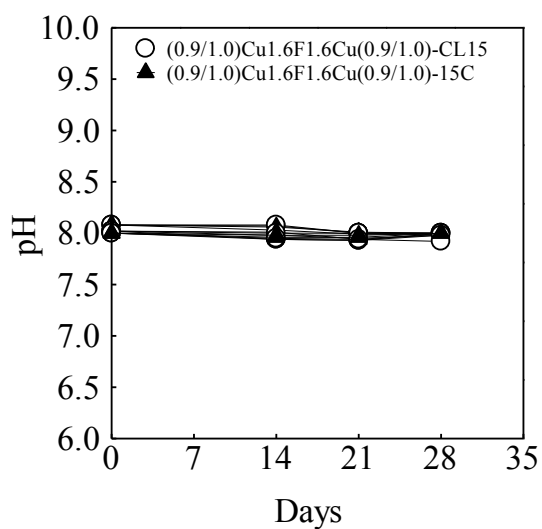


図 3.77 pH 測定結果  
(釣り糸クランプ，クランプなし)



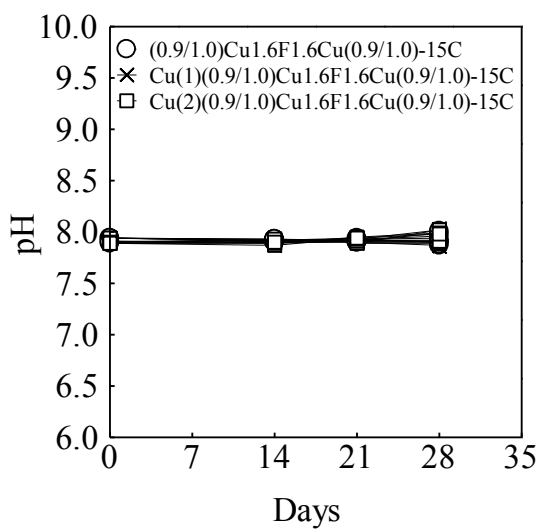


図 3.78 pH 測定結果  
(標準, 銅板 1 枚, 銅板 2 枚)

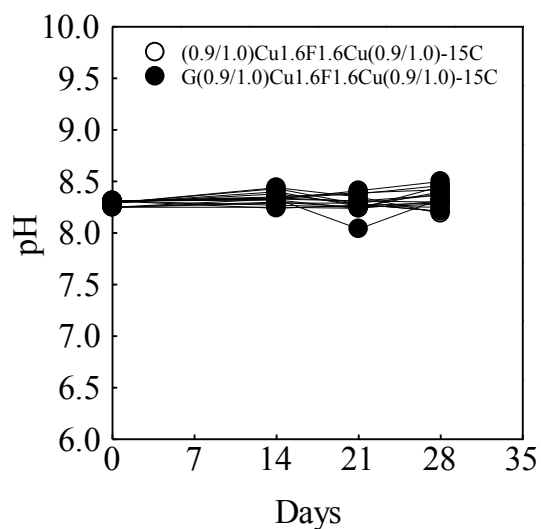


図 3.79 pH 測定結果  
(標準, マスク板遮蔽)

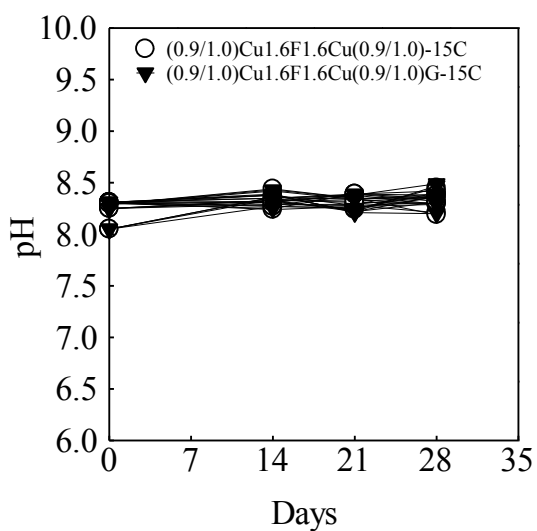


図 3.80 pH 測定結果  
(標準, 基板遮蔽)

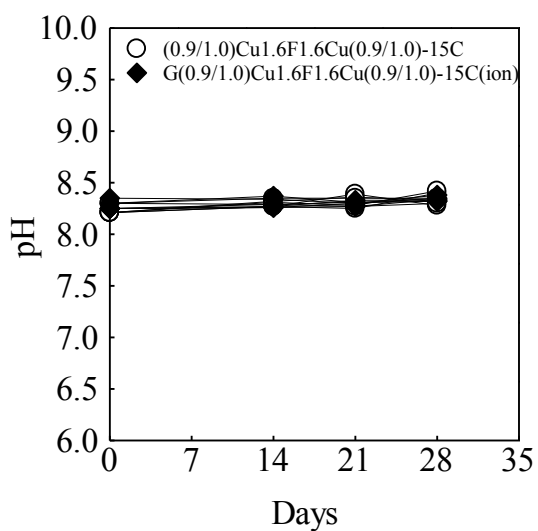


図 3.81 pH 測定結果  
(標準, マスク板遮蔽+高銅イオン濃度海水)

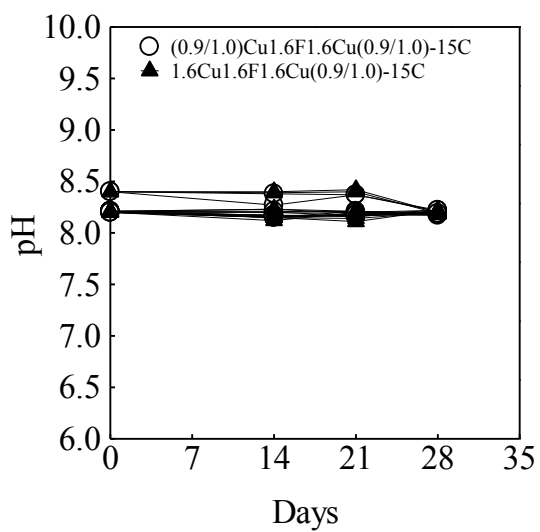


図 3.82 pH 測定結果

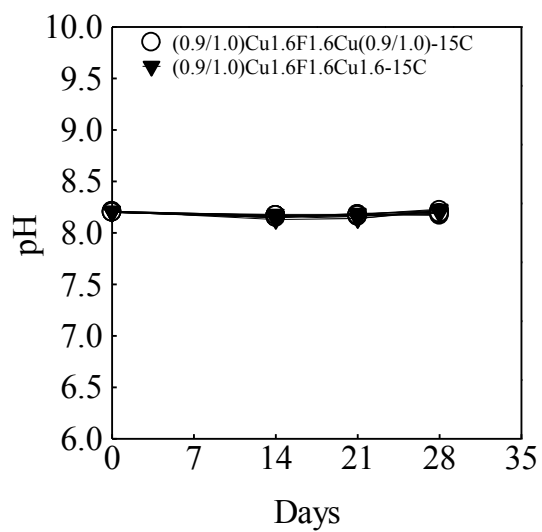


図 3.83 pH 測定結果

(標準, マスク板海水側の表面粗さ  $Rz=1.6\mu\text{m}$ ) (標準, 基板海水側の表面粗さ  $Rz=1.6\mu\text{m}$ )

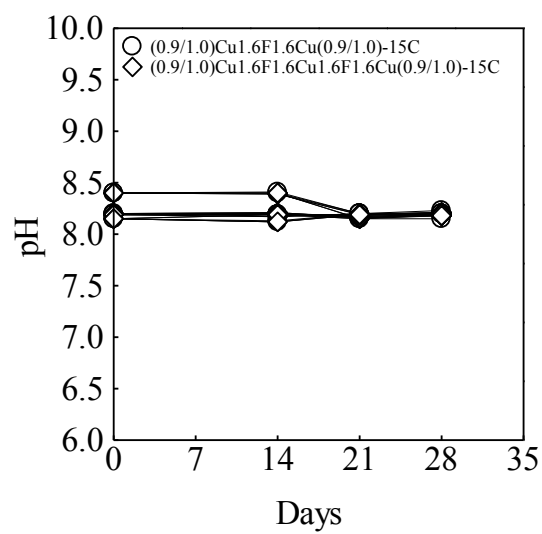


図 3.84 pH 測定結果

(標準, 試験片を一段追加)

### 3.10.2 溶存酸素濃度の測定結果

pH と同様に、溶存酸素濃度 (DO) についてもその変化を測定した。図 3.85~図 3.93 に DO の測定結果を示す。いずれの条件でも DO の減少傾向が見られるが、試験条件による明確な違いは見られない。

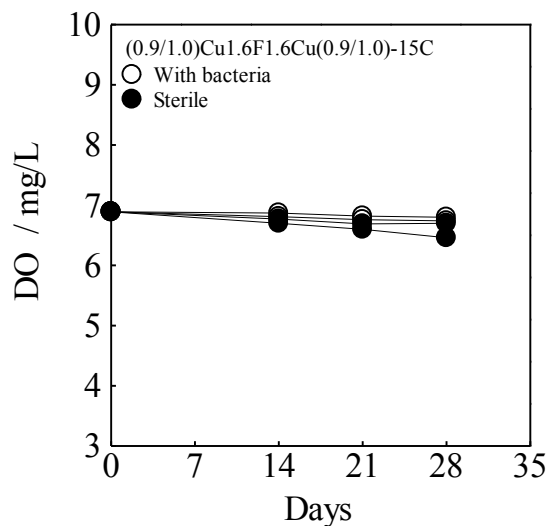


図 3.85 DO 測定結果  
(有菌, 滅菌)

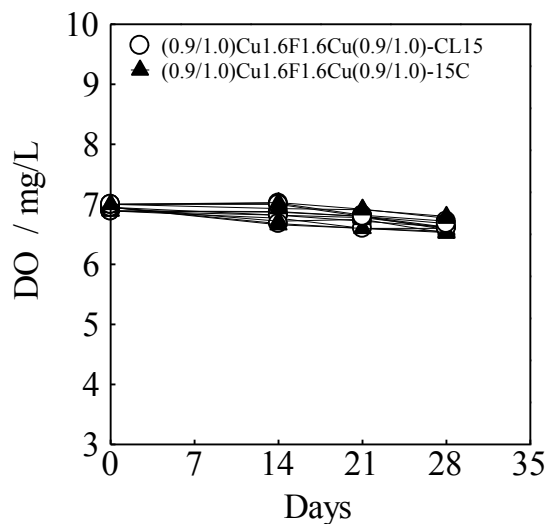


図 3.86 DO 測定結果  
(釣り糸クランプ, クランプなし)

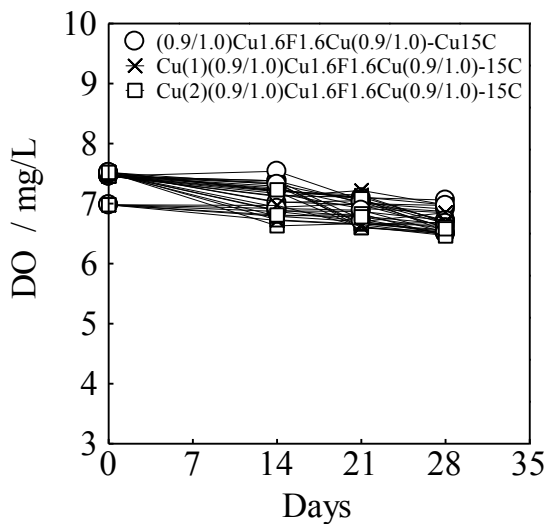


図 3.87 DO 測定結果  
(標準, 銅板1枚, 銅板2枚)

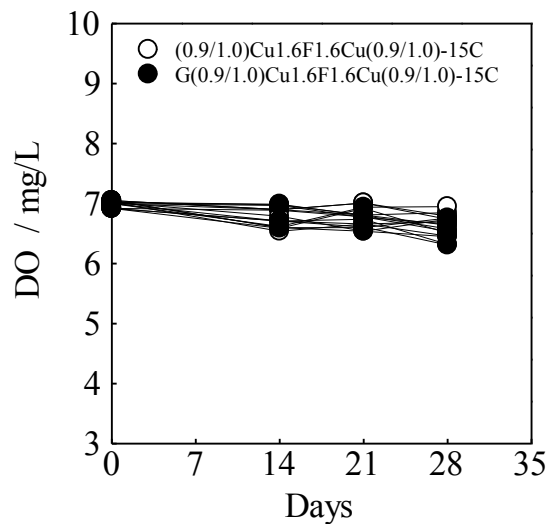


図 3.88 DO 測定結果  
(標準, マスク板遮蔽)

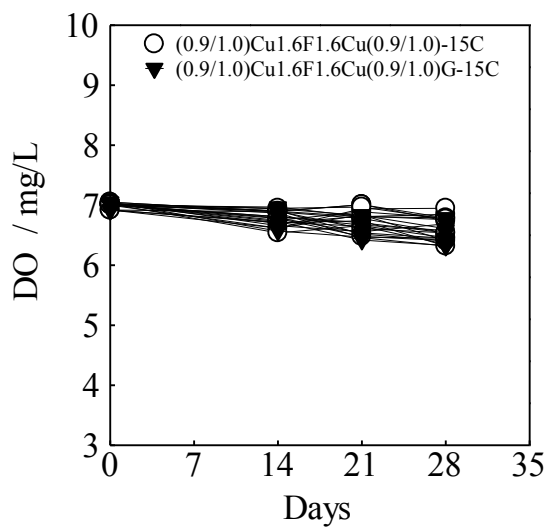


図 3.89 DO 測定結果  
(標準, 基板遮蔽)

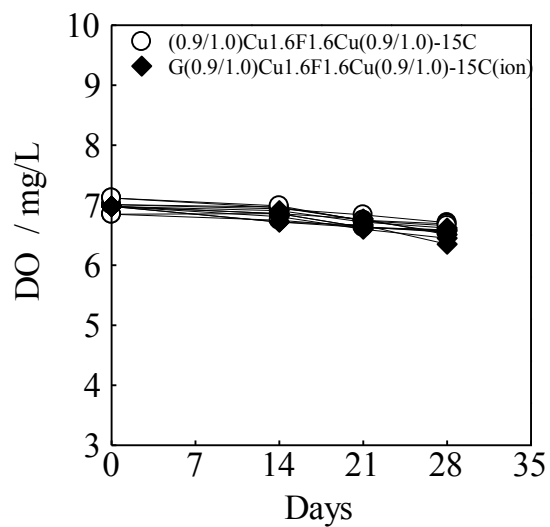


図 3.90 DO 測定結果  
(標準, マスク板遮蔽+高銅イオン濃度海水)

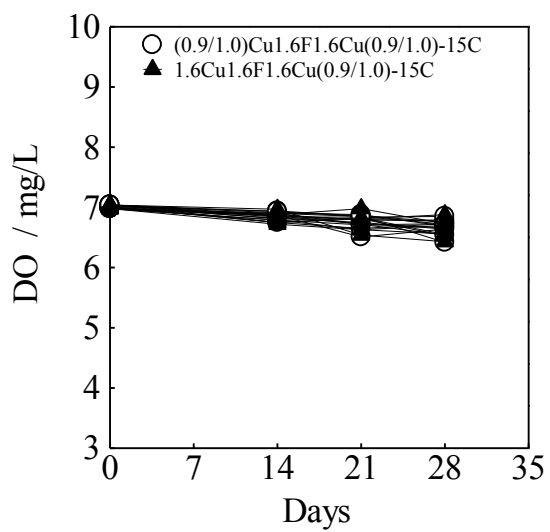


図 3.91 DO 測定結果  
(標準, マスク板海水側の表面粗さ  $Rz=1.6\mu\text{m}$ )

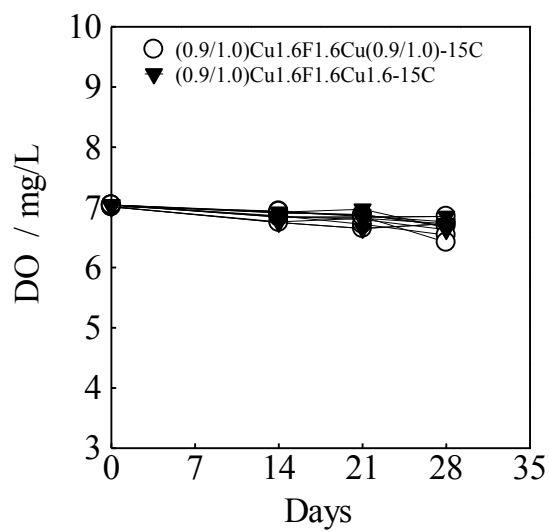


図 3.92 DO 測定結果  
(標準, 基板海水側の表面粗さ  $Rz=1.6\mu\text{m}$ )

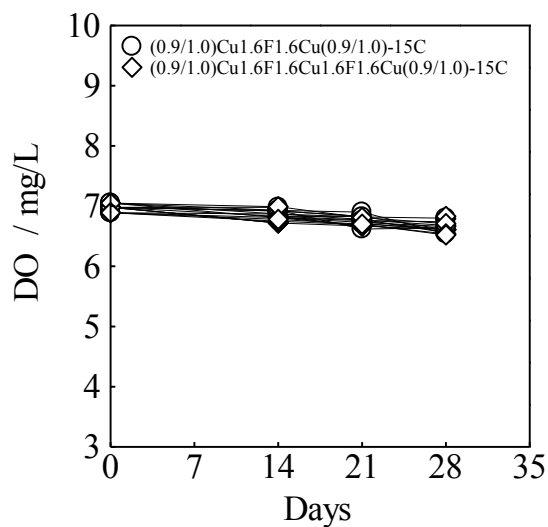


図 3.93 DO 測定結果  
(標準, 試験片を一段追加)

### 3.10.3 銅イオン濃度の測定結果

海水中の銅イオン濃度の影響を調べるためにその変化を測定した。図 3.94～図 3.102 に銅イオン濃度の測定結果を示す。銅イオン濃度は 2 週目から 3 週目にかけては減少することもあるが、どの実験条件においても、3 週目から 4 週目にかけては減少することはなく全体的に増加傾向にある。試験条件による明確な違いは見られない。

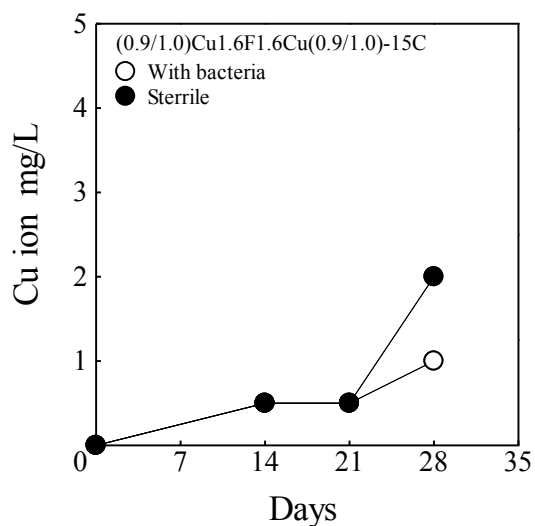


図 3.94 銅イオン濃度測定結果  
(有菌, 滅菌)

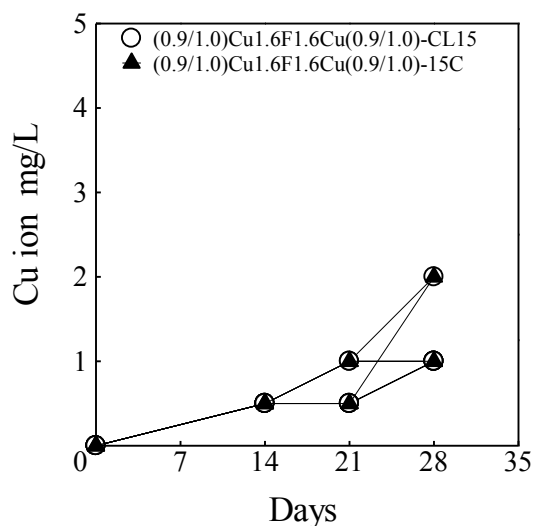


図 3.95 銅イオン濃度測定結果  
(釣り糸クランプ, クランプなし)

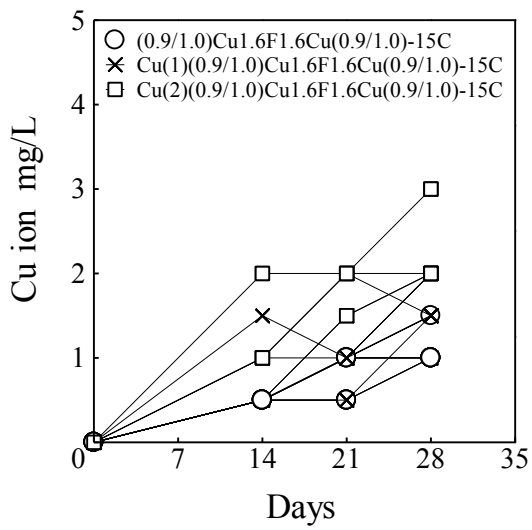


図 3.96 銅イオン濃度測定結果  
(標準, 銅板 1 枚, 銅板 2 枚)

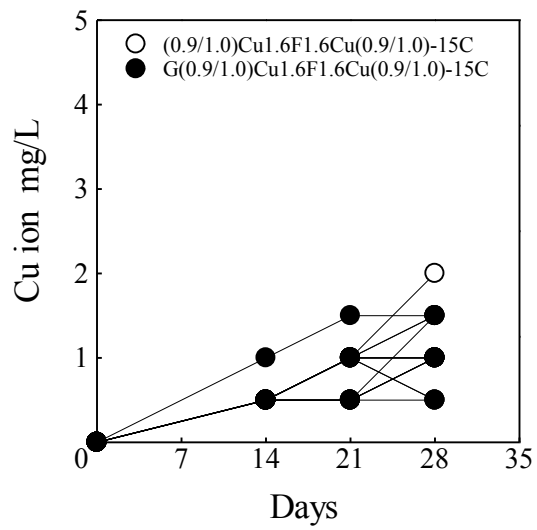


図 3.97 銅イオン濃度測定結果  
(標準, マスク板遮蔽)

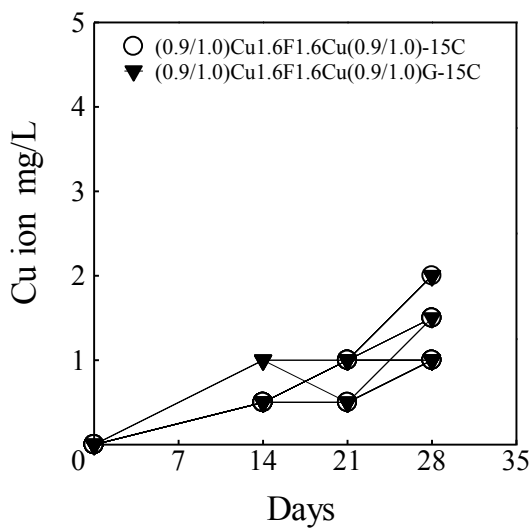


図 3.98 銅イオン濃度測定結果  
(標準, 基板遮蔽)

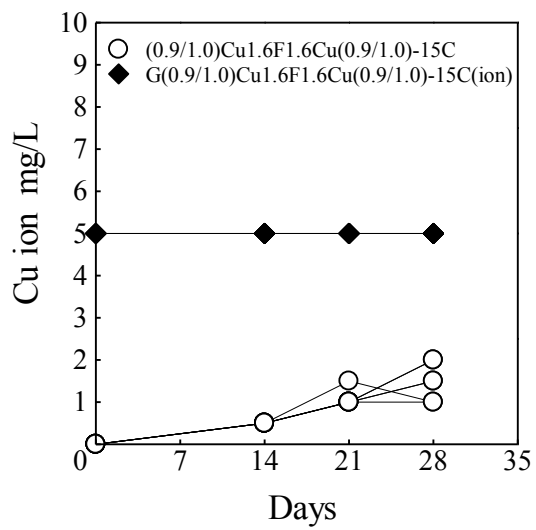


図 3.99 銅イオン濃度測定結果  
(標準, マスク板遮蔽+高銅イオン濃度海水)

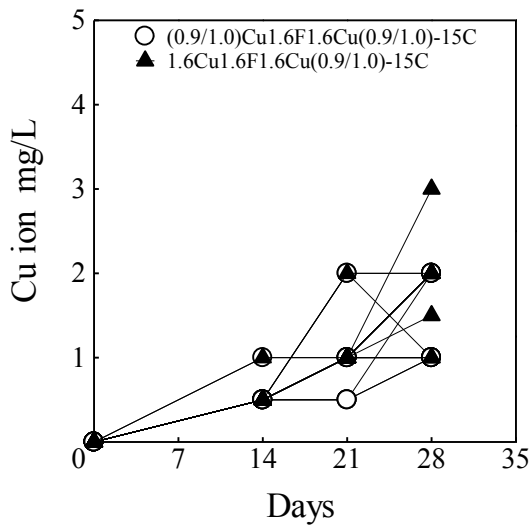


図 3.100 銅イオン濃度測定結果

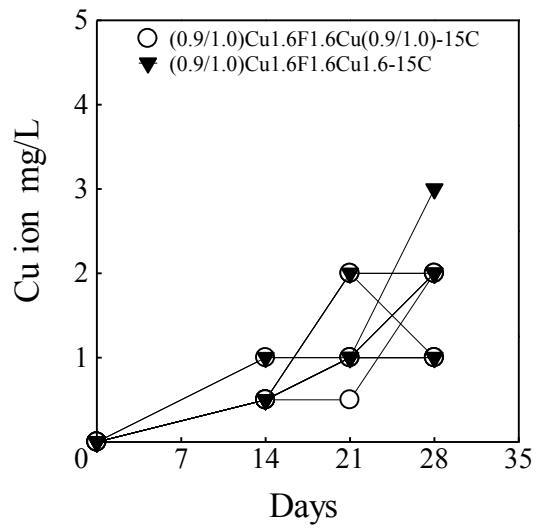


図 3.101 銅イオン濃度測定結果

(標準, マスク板海水側の表面粗さ  $Rz=1.6\mu\text{m}$ ) (標準, 基板海水側の表面粗さ  $Rz=1.6\mu\text{m}$ )

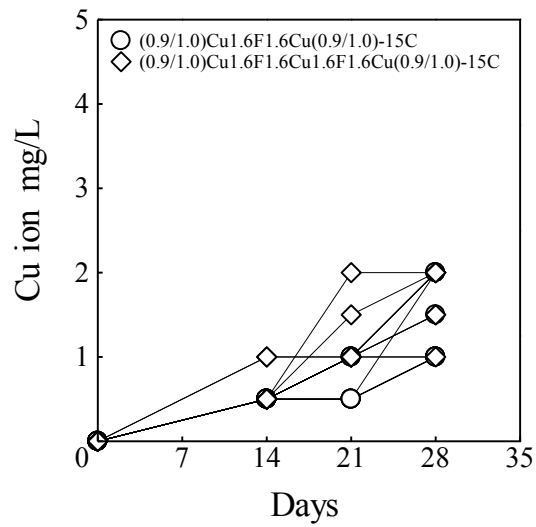


図 3.102 銅イオン濃度測定結果

(標準, 試験片を一段追加)

### 3.11 微生物の観察

#### 3.11.1 生物顕微鏡による観察結果

MBD 試験前および試験後の海水を生物顕微鏡で観察した。その観察結果を図 3.103~図 3.105 に示す。試験前では球菌のような微生物が観察された。試験後では桿菌と球菌のような微生物が観察された。

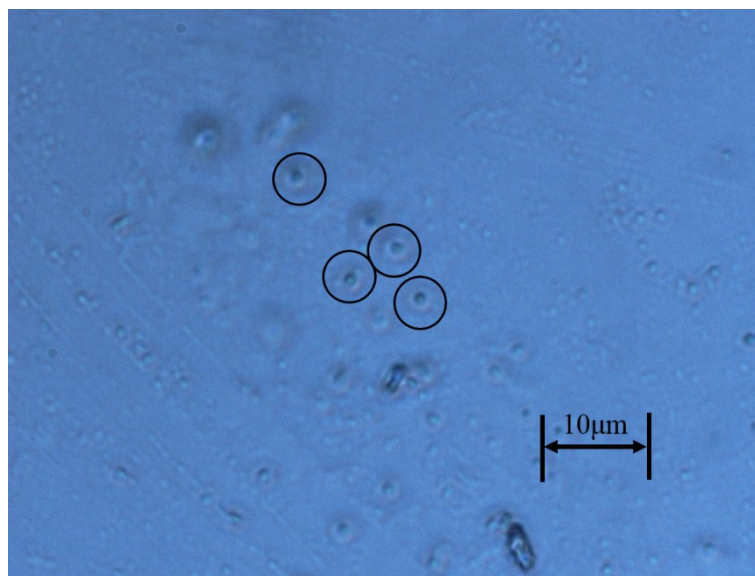


図 3.103 試験前海水で観察された微生物

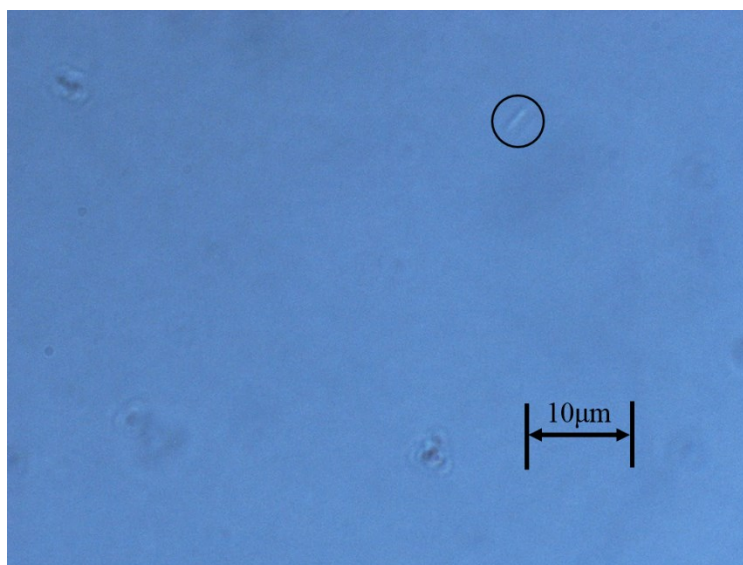


図 3.104 試験後海水で観察された微生物(標準試験, 試験期間 14 日)



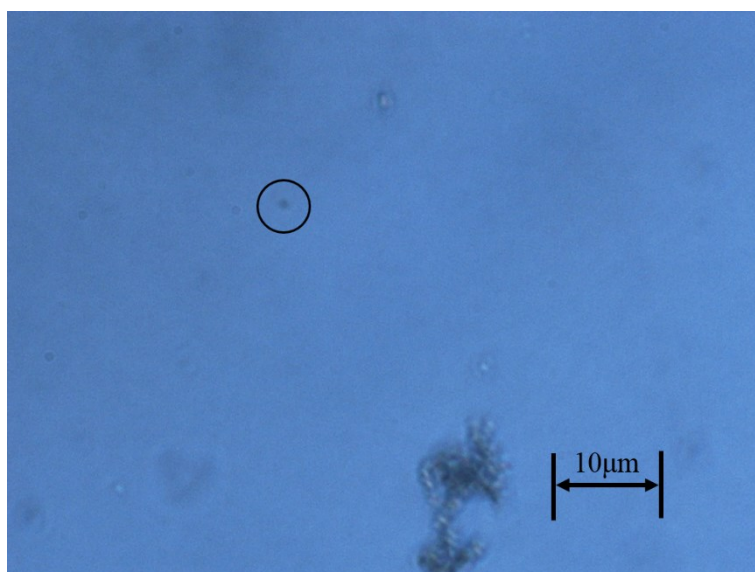


図 3.105 試験後海水で観察された微生物(標準試験, 試験期間 28 日)

### 3.11.2 SEM による観察結果

MBD 試験前および試験後の試験片を SEM で観察した。観察結果を図 3.106～図 3.109 に示す。球菌, 双球菌, 桿菌, 短桿菌が観察され, これらの微生物が MBD プロセスに関与していると思われる。

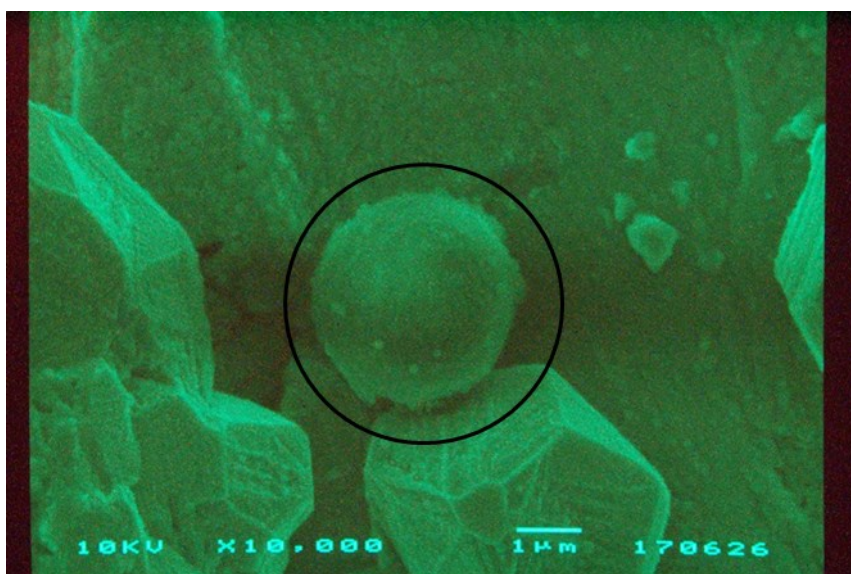


図 3.106 試験前の海水で確認された球菌

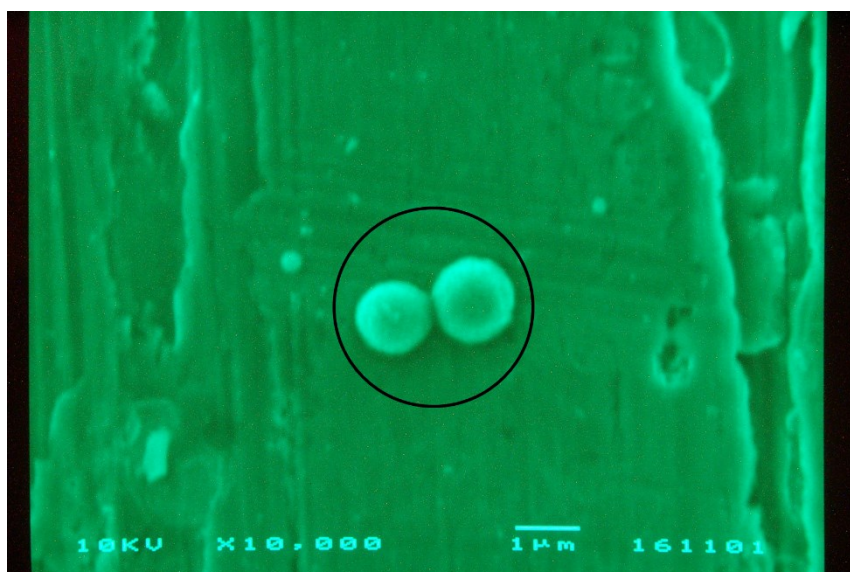


図 3.107 試験後の基板上で確認された双球菌  
(標準試験, 無酸素銅, 試験期間 28 日)

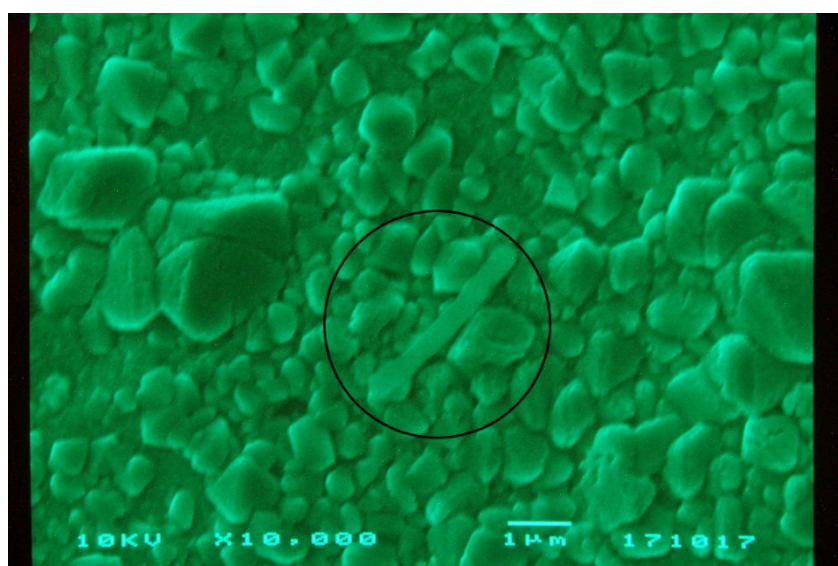


図 3.108 試験後の基板上で観察された桿菌  
(マスク板海水側の表面粗さ  $Rz=1.6$ , 試験期間 21 日)

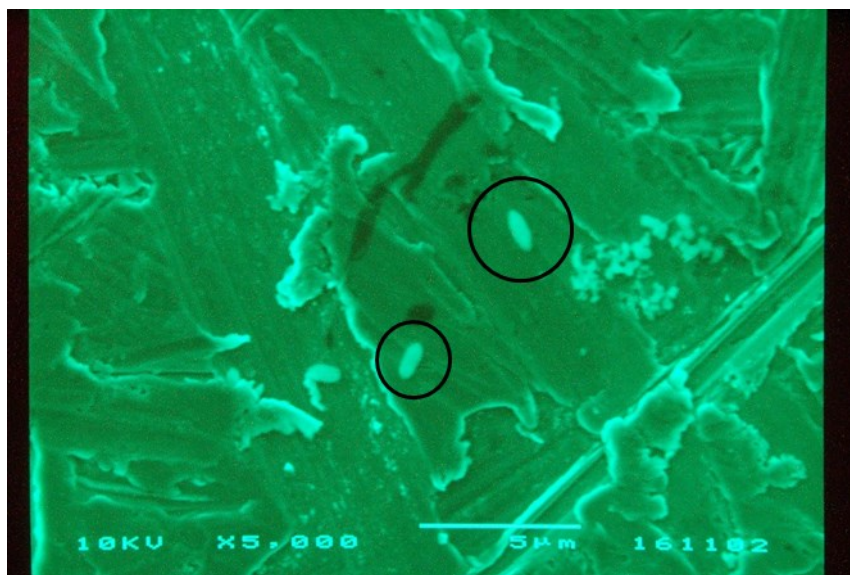


図 3.109 試験後の基板上で観察された短桿菌  
(標準試験, 無酸素銅, 試験期間 14 日)

最後に本研究で得られた結果を表 3.10 に示す。

表 3.10 試験結果一覧

試験名	試験記号	基板	マスク板	試験片条件	試験水	クランプ	酸化処理		フィルタ浸漬		試験条件		結果			
							温度	日数	枚数	温度	日数	温度	日数	析出箇所	析出開始日	
標準試験	(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0)-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15 × 15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	1	25.5~ 28.9°C	5日	26.6~ 28.6°C	2~ 4週間	基板	2週目	
	(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0)-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15 × 15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	1	25.6~ 26.8°C	5日	25.2~ 27.0°C	2~ 4週間	基板	2週目	
	(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0)-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15 × 15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	1	25.7~ 26.8°C	5日	23.0~ 27.5°C	2~ 4週間	基板	2週目	
	(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0)-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15 × 15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	1	25.6~ 26.9°C	5日	23~ 26.9°C	2~ 4週間	基板	2週目	
	(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0)-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15 × 15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	1	24.3~ 26.3°C	5日	22.4~ 27.0°C	2~ 4週間	基板	2週目	
	(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0)-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15 × 15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	1	24.6~ 25.6°C	5日	21.6~ 27.0°C	2~ 4週間	基板	2週目	
	(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0)-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15 × 15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	1	22.4~ 27.0°C	5日	20.6~ 28.9°C	2~ 4週間	基板	2週目	
	(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0)-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15 × 15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	1	22.7~ 25.4°C	5日	20.6~ 25.4°C	2~ 4週間	基板	2週目	
	(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0)-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15 × 15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	1	26.3~ 28.6°C	5日	23.0~ 28.2°C	2~ 4週間	基板	2週目	
	(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0)-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	減菌 15 × 15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	1	26.9~ 28.6°C	5日	23.3~ 29.4°C	2~ 4週間	基板	2週目	
	(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0)-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15 × 15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	1	27.9~ 28.9°C	5日	23.3~ 29.4°C	2~ 4週間	基板	2週目	
	(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0)-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15 × 15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	1	28.4~ 29.2°C	5日	23.2~ 29.0°C	2~ 4週間	基板	2週目	
	(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0)-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15 × 15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	1	23.3~ 25.5°C	5日	23.2~ 26.2°C	2~ 4週間	基板	2週目	
	(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0)-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15 × 15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	1	23.2~ 24.9°C	5日	23.5~ 27.3°C	2~ 4週間	基板	2週目	
	(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0)-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15 × 15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	1	24.5~ 25.8°C	5日	25.0~ 27.3°C	2~ 4週間	基板	2週目	
	(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0)-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15 × 15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	1	23.8~ 25.8°C	6日	23.9~ 27.3°C	2~ 5週間	基板	3週目	
	(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0)-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15 × 15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	1	24.3~ 26.2°C	5日	24.6~ 26.2°C	2~ 4週間	基板	2週目	
	(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0)-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15 × 15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	1	24.6~ 26.5°C	5日	25.1~ 26.5°C	2~ 4週間	基板	2週目	
	(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0)-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15 × 15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	1	25.8~ 27.4°C	5日	24.8~ 27.4°C	2~ 4週間	基板	2週目	
	(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0)-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15 × 15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	1	25.0~ 27.0°C	5日	21.5~ 28.9°C	2~ 4週間	基板	2週目	
	(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0)-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15 × 15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	1	22.2~ 26.4°C	5日	21.5~ 28.9°C	2~ 4週間	基板	2週目	
	(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0)-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15 × 15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	1	27.1~ 28.1°C	5日	25.3~ 28.7°C	2~ 4週間	基板	2週目	
	(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0)-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15 × 15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	1	25.9~ 28.7°C	5日	25.9~ 28.7°C	2~ 4週間	基板	2週目	
	(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0)-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15 × 15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	1	26.5~ 27.3°C	5日	26.5~ 27.4°C	2~ 4週間	基板	2週目	
	(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0)-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15 × 15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	1	24.1~ 26.5°C	5日	24.1~ 28.9°C	2~ 4週間	基板	2週目	
	(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0)-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15 × 15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	1	21.5~ 25.9°C	5日	21.5~ 28.9°C	2~ 4週間	基板	2週目	
	(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0)-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15 × 15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	1	26.2~ 28.9°C	5日	25.6~ 28.6°C	2~ 4週間	基板	2週目	
	減菌試験	(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0)-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	減菌 15 × 15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	1	25.5~ 28.9°C	5日	26.6~ 28.6°C	2~ 4週間	—	×
		(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0)-CL15	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15 × 15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	釣り糸	—	0日	1	25.6~ 26.8°C	5日	25.2~ 27.0°C	2~ 4週間	基板	2週目
	釣り糸クランプ	(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0)-CL15	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15 × 15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	釣り糸	—	0日	1	25.7~ 26.8°C	5日	23.0~ 27.5°C	2~ 4週間	基板	2週目
(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0)-CL15		C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15 × 15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	釣り糸	—	0日	1	25.6~ 26.9°C	5日	23~ 27.5°C	2~ 4週間	基板	2週目	

試験名	試験記号	基板	マスク板	試験片条件	試験水	クランプ	酸化処理		フィルタ浸漬		試験条件		結果		
							温度	日数	枚数	温度	日数	温度	日数	析出箇所	析出開始日
銅板1枚	Cu(1)(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0)-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	1	24.3~ 26.3℃	5日	22.4~ 27.0℃	2~ 4週間	基板	2週目
	Cu(1)(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0)-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	1	24.6~ 25.6℃	5日	21.6~ 27.0℃	2~ 4週間	基板	2週目
	Cu(1)(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0)-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	1	22.4~ 27.0℃	5日	20.6~ 28.9℃	2~ 4週間	基板	2週目
	Cu(1)(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0)-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	1	22.7~ 25.4℃	5日	20.6~ 28.9℃	2~ 4週間	基板	2週目
	Cu(1)(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0)-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	1	26.3~ 28.6℃	5日	23.0~ 28.2℃	2~ 4週間	基板	2週目
銅板2枚	Cu(2)(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0)-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	1	24.3~ 26.3℃	5日	22.4~ 27℃	2~ 4週間	基板	2週目
	Cu(2)(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0)-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	1	24.6~ 25.6℃	5日	21.6~ 27℃	2~ 4週間	基板	2週目
	Cu(2)(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0)-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	1	22.4~ 27.0℃	5日	20.6~ 28.9℃	2~ 4週間	基板	2週目
	Cu(2)(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0)-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	1	22.7~ 25.4℃	5日	20.6~ 28.9℃	2~ 4週間	基板	2週目
	Cu(2)(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0)-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	1	26.3~ 28.6℃	5日	23.0~ 28.2℃	2~ 4週間	基板	2週目
マスク板遮蔽	G(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0)-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	1	26.9~ 28.6℃	5日	26.9~ 29.4℃	2~ 4週間	—	×
	G(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0)-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	1	27.9~ 28.9℃	5日	23.3~ 29.4℃	2~ 4週間	—	×
	G(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0)-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	1	28.4~ 29.2℃	5日	23.2~ 29.0℃	2~ 4週間	—	×
	G(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0)-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	1	23.3~ 25.5℃	5日	23.2~ 26.2℃	2~ 4週間	—	×
	G(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0)G-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	1	26.9~ 28.6℃	5日	23.3~ 29.4℃	2~ 4週間	基板	2週目
基板遮蔽	(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0)G-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	1	27.9~ 28.9℃	5日	23.3~ 29.4℃	2~ 4週間	基板	2週目
	(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0)G-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	1	28.4~ 29.2℃	5日	23.2~ 29.0℃	2~ 4週間	基板	2週目
	(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0)G-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	1	23.3~ 25.5℃	5日	23.2~ 26.2℃	2~ 4週間	基板	2週目
	(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0)G-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	1	23.2~ 24.9℃	5日	23.5~ 27.3℃	2~ 4週間	基板	2週目
	(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0)G-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	1	24.5~ 25.8℃	5日	25.0~ 27.3℃	2~ 4週間	基板	2週目
マスク板遮蔽 +高銅イオン 濃度海水	G(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0)- 15C(ion)	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	1	23.8~ 25.8℃	5日	23.9~ 27.3℃	2~ 4週間	—	×
	G(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0)- 15C(ion)	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	1	24.3~ 26.2℃	5日	24.6~ 26.5℃	2~ 4週間	—	×
	G(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0)- 15C(ion)	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	1	24.6~ 26.5℃	5日	25.1~ 27.4℃	2~ 4週間	—	×
マスク板海水 側Rz=1.6μm	1.6Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0)-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	1	25.8~ 27.4℃	5日	24.8~ 27.4℃	2~ 4週間	マスク板	3週目
	1.6Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0)-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	1	25.0~ 27.0℃	5日	21.5~ 28.9℃	2~ 4週間	基板	4週目
	1.6Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0)-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	1	22.2~ 26.4℃	5日	21.5~ 28.9℃	2~ 4週間	マスク板	3週目
	1.6Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0)-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	1	27.1~ 28.1℃	5日	25.3~ 28.7℃	2~ 4週間	基板	2週目
	1.6Cu1.6F 1.6Cu(0.9/1.0)-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	1	25.9~ 28.7℃	5日	25.9~ 28.7℃	2~ 4週間	基板	3週目
基板遮蔽海水 側Rz=1.6μm	(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	1	22.2~ 26.4℃	5日	21.5~ 28.9℃	2~ 4週間	基板	2週目
	(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	1	27.1~ 28.1℃	5日	25.3~ 28.7℃	2~ 4週間	基板	2週目
	(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	1	25.9~ 28.7℃	5日	25.9~ 28.7℃	2~ 4週間	基板	2週目
試験片を一段 追加	(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu1.6FCu1(0.9/1.0) -15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	2	26.5~ 27.3℃	5日	26.5~ 27.4℃	2~ 4週間	基板	2週目
	(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu1.6FCu1(0.9/1.0) -15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	2	24.1~ 26.5℃	5日	24.1~ 28.9℃	2~ 4週間	基板	2週目
	(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu1.6FCu1(0.9/1.0) -15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	2	21.5~ 25.9℃	5日	21.5~ 28.9℃	2~ 4週間	基板	2週目
	(0.9/1.0)Cu1.6F 1.6Cu1.6FCu1(0.9/1.0) -15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2016年採取)	—	—	0日	2	26.2~ 28.9℃	5日	25.6~ 28.6℃	2~ 4週間	基板	2週目

#### 第4章 結論

本研究では、無酸素銅板を用いた MBD（バイオデポジション）において、滅菌試験での微生物作用の確認、簡易クランプ法の確立、銅板間にかかる力の影響、海水接触面積の影響、海水側表面粗さの影響、試験片を一段追加することの影響、pH および溶存酸素濃度、銅イオン濃度の影響、関与する微生物について検討した。その結果、次のような結論が得られた。

- (1) 滅菌試験を行い、滅菌環境では MBD が発現しないことを確認した。
- (2) 簡易クランプ法を確立するため、釣り糸クランプと釣り糸を直径 10mm のリング状にしたものの上に試験片をのせたものを比較した結果、ともに同程度の析出量であったため、試験片をリング状の上のせたものを簡易クランプ法として確立した。
- (3) 標準試験におもりとして銅板 1 枚、銅板 2 枚をのせた場合、析出量が減少したため、銅板間にかかる力が大きいと MBD を阻害することがわかった。
- (4) マスク板上面をカバーガラスで遮蔽すると MBD が発現しなかったため、マスク板の海水接触面積が MBD の発現に大きく影響していると考えられる。
- (5) 基板下面をカバーガラスで遮蔽すると析出量がわずかに減少した。基板の海水接触面積も MBD の発現に影響しているが、影響は小さいことがわかった。
- (6) マスク板上面をカバーガラスで遮蔽し、銅イオン濃度を高めた試験海水を用いた試験では MBD が発現しなかった。これは、銅イオン濃度を上げた海水を使ってもマスク板を遮蔽していたため、マスク板表面に酸素濃度の差が生じず、マスク板からの銅イオンの溶出が阻害されたことが原因ではないかと考えられる。
- (7) マスク板の海水側の表面粗さを  $Rz=1.6\mu\text{m}$  と粗くすると析出量が大幅に減少したため、マスク板の海水側の表面粗さが MBD の発現に大きく影響していると考えられる。
- (8) 基板の海水側の表面粗さを  $Rz=1.6\mu\text{m}$  にすると析出量が標準試験と同程度であったため、基板の海水側の表面粗さは MBD の発現にほとんど影響がないと考えられる。
- (9) 試験片を一段追加することで析出量を 2 倍に増加させることはできず、増加量もわずかであった。標準と上段が同程度となり、下段が最も少なくなった。銅板間にかかる力が大きくなったことで下段の析出量が少なくなったと考えられる。銅粒子の析出量を増加させる場合、試験片を上積み上げていくという方法は適していないことがわかった。
- (10) pH には試験中の大きな変化はなく、安定した値を取っていた。また、試験中の溶存酸素濃度 DO は試験中、減少傾向が見られた。銅イオン濃度については試験期間に比例して増加する傾向が見られた。pH、溶存酸素濃度 DO、銅イオン濃度いずれも実験条件による明確な違いは認められなかった。

- (11) 試験後の基板上の SEM 観察を行った結果，球菌，双球菌，桿菌，短桿菌が観察された．これらの微生物が MBD プロセスに関与していると思われる．

## 参考文献

- (1) 成田尚宣：微生物のレアメタルハント，生物工学会誌，第 88 巻，第 10 号，532，(2010).
- (2) 菊地靖志・小澤正義・四方真治・宮野泰征：微生物の反応を利用した金属の除去加工(第 2 報)銅の場合，溶接学会全国大会講演概要，第 69 巻，494-495，(2001).
- (3) 岡田晃・宇野義幸・久野智之・金枝敏明：バイオマシニングにおける加工メカニズムの解明および加工速度向上に関する試み，精密工学会誌，第 68 巻，第 12 号，1585-1589，(2002).
- (4) 多川正：嫌気性微生物を活用した難分解性廃水処理技術の開発，高松工業高等専門学校研究紀要，第 43 巻，29-33，(2008).
- (5) 仲山英樹・池上康之：濃縮海水中の金属回収に有用な海洋性マンガン酸化細菌バシラス族 NI-1 株の分離，佐賀大学理工学部附属海洋熱エネルギー変換実験施設報告，第 14 巻，65-67，(2009).
- (6) 鶴田猛彦・小笠原俊・澤向和也・梅内大志：微生物を用いた水溶液からのセシウム、コバルト，ストロンチウムなどの金属イオンの除去，環境工学総合シンポジウム講演論文集，第 22 巻，125-128，(2012).
- (7) 若井暁：金属材料が患う微生物感染症:微生物腐食，化学と生物，第 53 巻，第 8 号，515-520，(2015).
- (8) 平野昭英・中路紘行：被覆材を用いた酸素低減処理による開放型蓄熱水系の軟鋼と銅の腐食抑制，Zairyo-to-Kankyo, 第 65 巻，第 6 号，245-249，(2016).
- (9) Istiyanto, Jos・Saragih, Agung-Shamsuddin・Ko, TaeJo: Metal based micro-feature fabrication using biomachining process, Microelectronic Engineering, Vol. 98, 561-565, (2012).
- (10) Ruben-Donati, Edgardo・Castro, Camila・Sofia-Urbieta, Maria: Thermophilic microorganisms in biomining, World Journal of Microbiology & Biotechnology, Vol. 32, No. 11, 179, (2016).
- (11) Cojocar, Anca・Prioteasa, Paula・Szatmari, Ilona・Radu, Elena・Udrea, Oana・Visan, Teodor: EIS Study on Biocorrosion of Some Steels and Copper in Czapek Dox Medium Containing Aspergillus niger Fungus, Revista De Chimie, Vol. 67, No. 7, 1264-1270, (2016).
- (12) 中川和也：海水環境における金属表面への微生物作用に関する研究，平成 3 年度修士論文，(1992).
- (13) 堀場智弘：海洋微生物の材料プロセス機能を利用した加工法の開発に関する研究，平成 5 年度修士論文，(1994).
- (14) 山口輝男：嫌気性微生物による銅結晶体の析出作用，平成 8 年度修士論文，(1997).
- (15) 間柄翠：微生物を用いた微細粒子析出法，平成 20 年度修士論文，(2009).
- (16) 福島達也：微生物機能を利用した材料処理法に関する研究，平成 21 年度修士論文，(2010).
- (17) 藤井聖耶：海洋微生物による銅粒子の析出作用，平成 23 年度修士論文，(2012).



- (18) 深見真之：海洋微生物による銅粒子析出法，平成 25 年度修士論文，(2014).
- (19) 好田和秀：海洋微生物を利用した銅粒子の析出，平成 26 年度修士論文，(2015).
- (20) 吉川卓也：微生物機能を利用した銅粒子析出法，平成 27 年度修士論文，(2016).
- (21) 川口直紀：微生物機能を利用した微細銅粒子析出作用，平成 28 年度修士論文，(2017).
- (22) その機能、使っていますか？～微分干渉観察編～Olympus Life Science 参考 URL ;  
<http://www.olympus-lifescience.com/ja/support/learn/01/026/>
- (23) 好田和秀：海洋微生物を利用した銅粒子の析出，平成 26 年度修士論文，13-14，(2015).
- (24) 好田和秀：海洋微生物を利用した銅粒子の析出，平成 26 年度修士論文，14-16，(2015).
- (25) 好田和秀：海洋微生物を利用した銅粒子の析出，平成 26 年度修士論文，19-21，(2015).
- (26) 好田和秀：海洋微生物を利用した銅粒子の析出，平成 26 年度修士論文，22-26，(2015).
- (27) 好田和秀：海洋微生物を利用した銅粒子の析出，平成 26 年度修士論文，26-27，(2015).
- (28) 好田和秀：海洋微生物を利用した銅粒子の析出，平成 26 年度修士論文，27-28，(2015).
- (29) 三重県水産研究所：浅海定線観測結果，2015 年度，調査地点 8，参考 URL ;  
<http://www.mpstpc.pref.mie.lg.jp/SUI/suzuka/senkaiteisen/senkaiindex.htm>.
- (30) Stephen C.Dexter:Marine Corrosion,Metals Handbook Ninth Edition,Vol.13,Corrosion,893-907,(1987)
- (31) 青木・井口・末永・井内・加藤 他：地球の水圏—海洋と陸水，東海大学出版会，41-42，(1995).
- (32) 藤井聖耶：海洋微生物による銅粒子の析出作用，平成 23 年度修士論文，70，(2012).
- (33) 好田和秀：海洋微生物を利用した銅粒子の析出，平成 26 年度修士論文，43-52，(2015).
- (34) 吉川卓也：微生物機能を利用した銅粒子析出法，平成 27 年度修士論文，38-41，(2016).
- (35) 金属材料の腐食とその防止，大阪府産業技術総合研究所研究報告，第 10 巻，36，(1997).
- (36) 柳田友道：微生物科学 4 生態，学会出版センター，54，79-82，122-125，139-141，(1984).

## 謝辞

本研究の終わりにあたり、終始懇切丁寧なる御指導を賜った松井正仁准教授、中村裕一准教授、中西栄徳准教授ならびに村井健一技術専門員に深く感謝いたします。いたらず、度々ご迷惑ばかりかけてしまった私を何度も適切な助言で最後まで指導していただいたことは感謝してもしきれません。そして、実験に際して惜しめない御指示、御協力をいただいた下前拓人氏、北原浩崇氏ならびにナノプロセッシング研究室諸氏に心から御礼申し上げます。