

平成 30 年度修士論文

海洋微生物を利用した銅結晶体析出作用

指導教員 松井 正仁 准教授

平成 30 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

下前 拓人

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	-10-
2.2.1 供試材	-10-
2.2.2 試験片	-12-
2.3 試験海水	-13-
2.4 試験方法	-15-
2.4.1 試験装置	-16-
2.4.2 試験記号	-17-
2.4.3 試験手順	-18-
2.4.3.1 標準試験	-18-
2.4.3.2 滅菌試験	-19-
2.5 研磨方法	-20-
2.5.1 研磨装置	-20-
2.5.2 研磨手順	-23-
2.6 析出粒子評価法	-23-
第 3 章 実験結果および考察	-28-
3.1 滅菌試験	-28-
3.1.1 実験条件	-28-
3.1.2 実験結果および考察	-28-
3.2 フィルタ側と海水側の表面粗さの影響	-30-
3.2.1 実験条件	-30-
3.2.2 実験結果および考察	-30-
3.3 銅イオン濃度の影響	-38-
3.3.1 フィルタ側表面粗さ $Rz=1.6 \mu m$ の場合	-38-
3.3.1.1 実験条件	-38-
3.3.1.2 実験結果および考察	-38-
3.3.2 フィルタ側表面粗さ $Rz=0.05 \mu m$ の場合	-46-

3.3.2.1	実験条件	-46-
3.3.2.2	実験結果および考察	-46-
3.4	マスク板の表面粗さの影響，銅イオン高濃度海水	-54-
3.4.1	実験条件	-54-
3.4.2	実験結果および考察	-54-
3.5	材質の影響	-63-
3.5.1	異種金属同士の場合	-63-
3.5.1.1	実験条件	-63-
3.5.1.2	実験結果および考察	-63-
3.5.2	マスク板異種金属の場合	-70-
3.5.2.1	実験条件	-70-
3.5.2.2	実験結果および考察	-71-
3.5.3	マスク板異種金属，銅イオン濃度の影響	-77-
3.5.3.1	実験条件	-77-
3.5.3.2	実験結果および考察	-77-
3.5.4	マスク板異種金属，表面粗さの影響	-83-
3.5.4.1	実験条件	-83-
3.5.4.2	実験結果および考察	-84-
3.5.5	マスク板異種金属と無酸素銅同士，高銅イオン濃度の比較	-90-
3.5.5.1	実験条件	-90-
3.5.5.2	実験結果および考察	-90-
3.6	pH および溶存酸素濃度，銅イオン濃度の測定	-93-
3.6.1	pH の測定結果	-93-
3.6.2	溶存酸素濃度の測定結果	-96-
3.6.3	銅イオン濃度の測定結果	-98-
3.7	微生物の観察	-101-
3.7.1	生物顕微鏡による観察結果	-101-
3.7.2	SEM による観察結果	-103-
第 4 章	結論	-111-
参考文献		-113-

第1章 緒論

現在、世界の人口は76億人であり、国際連合は2050年に98億人、2100年には112億人に達すると予測している⁽¹⁾。人口増加に伴う工業製品の需要の拡大が考えられる。しかし、工業製品を作る際に必要とされる金属資源には限りがあり、日本は他国に比べて金属資源が乏しく製品に使用する金属の多くを輸入に頼っている。特に現在、電気自動車の普及が銅をはじめとする原料の不足を招く可能性が指摘されている⁽²⁾。そのため高効率での資源の活用や新たなエネルギーの開発が必要となっている。この対策として、近年注目されている微生物による材料処理がある。微生物には生物起源材料の生成、体内貯蔵、浸出（バイオリーチング）、腐食、劣化といった機能があり、それらの機能が金属資源不足の問題解決の鍵となると考えられている。また、微生物を利用した材料処理のメリットとして①低エネルギー消費、②高エネルギー効率、③低コスト、④機能の多様性があり、継続的に安定した工業発展への貢献が期待される。

微生物を用いた近年の研究例では、荻ら⁽³⁾による微生物機能を上手く利用することで省エネ型資源循環システムの構築を目指す研究、阪口ら⁽⁴⁾による有用材料への生物変換に関する研究、微細加工技術と生物機能を利用したチップ型環境計測用バイオセンサーシステムの開発、小西康裕⁽⁵⁾らによる好酸性高熱性古細菌によるバイオリーチングにより深海熱水鉱床から貴重な金属を回収する研究、小西康裕⁽⁶⁾らの金属イオン還元細菌を用いて貴金属やレアメタル等をナノ粒子として回収する研究などがある。また、海外の研究では、Nosouhianら⁽⁷⁾によって微生物表面処理を用いて硫酸イオンの侵入を防ぐことによりコンクリートの劣化を低減し、耐久特性を向上させる研究、Fontmorinら⁽⁸⁾によるバイオリーチングを用いた低濃度の重金属の除去の研究、Andreazza, R⁽⁹⁾らによる銅耐性のある微生物の無細胞酵素によるCu(II)の減少を評価する研究、Kannan Badri Narayanan⁽¹⁰⁾らによる様々な微生物による金属ナノ粒子の生成メカニズムなどの研究がある。

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⁽¹¹⁾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⁽¹²⁾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⁽¹³⁾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⁽¹⁴⁾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⁽¹⁵⁾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 $15 \times 15 \text{mm}^2$ でも条件によっては析出する事を見出した。藤井⁽¹⁶⁾は過去の研究から試験片サイズを $15 \times 15 \text{mm}^2$ 、海水の量を 80mL、酸化処理無し、クランプ無しの条件を新たに標準試験として定めた。さらに銅イオン濃度、試験片の表面粗さを変えた実験を行い、銅イオン濃度が高く、試験片の表面を研磨することで MBD の発現が早まることを発見し表面粗さを変更することで析出箇所制御の可能性を示した。深見⁽¹⁷⁾は C1020-H と C1020-1/2H の析出量の違いは表面状態の影響であるとした。また、マスク板の表面粗さを小さくすると析出量が増加し、表面粗さが大きいと基板の腐食が進む傾向を示すことを見出した。さらに、試験海水の初期溶存酸素が高いと析出量が減少することを観察し、改めて嫌気性微生物が MBD に関与している事を確認した。好田⁽¹⁸⁾は異なる銅板による析出量の比較、海水側の表面粗さの影響について検討し、りん青銅と無酸素銅の海水側の表面粗さも同一にした場合、りん青銅と無酸素銅の析出面積の違いはほとんど見られなかった事、フィルタ側と同様に海水側の表面粗さも小さい方が MBD が促進される事を確認した。吉川⁽¹⁹⁾は実験の簡素化のため、おもりによるクランプで実験を行ったが、MBD が発現しないことを確認した。マスク板の海水側の海水との接触面積が小さいと MBD が阻害されること、基板の海水側の海水との接触面積が小さいと MBD が阻害されることを見出した。また、試験片を立てた状態での試験を行い、試験片を立てた状態では MBD が発現しないことを示した。加藤⁽²⁰⁾はりん青銅を用いて滅菌試験を行い、りん青銅においても滅菌環境では MBD が発現しないことを再確認した。また、りん青銅と無酸素銅のフィルタ側の表面粗さを $Rz=0.05 \mu\text{m}$ にした試験を行い、りん青銅と無酸素銅の析出面積に明確な違いが認められないことを見出した。さらに、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見出した。川口⁽²¹⁾はりん青銅と無酸素銅のフィルタ側の表面粗さを $Rz=0.05 \mu\text{m}$ にした試験と海水側の表面粗さを $Rz=0.05 \mu\text{m}$ にした試験を行い、どちらも標準試験よりも析出量が多くなることを見出した。また、無酸素銅の方がりん青銅よりも析出量が多くなることを示した。りん青銅では粒子が大きい程フィルタに付着することを示した。野口⁽²²⁾は銅板間にかかる力の影響を検討し、銅板間にかかる力が大きいと MBD が阻害される事を見出した。また試験片の海水接触面積の影響を検討し、試験片の海水接触面積が MBD の発現に影響している事、マスク板の海水接触面積の方が大きく影響している事を示した。

本研究では無酸素銅とりん青銅を用いた MBD (バイオデポジション) において、滅菌試験での析出の有無の確認、フィルタ側の表面粗さと海水側の表面粗さの影響、試験海水の銅イオン濃度をあらかじめ高めた影響、マスク板両面の表面粗さを小さくした影響、マスク板及び基板を異種金属にした影響、マスク板がりん青銅、基板が無酸素銅で析出が多くなる条件の検討、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の影響を検討した。

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 金属頭顕微鏡の外観写真



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

生物顕微鏡の観察方法は野口⁽²³⁾の方法で行った。

図 2.11 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.7.1（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。

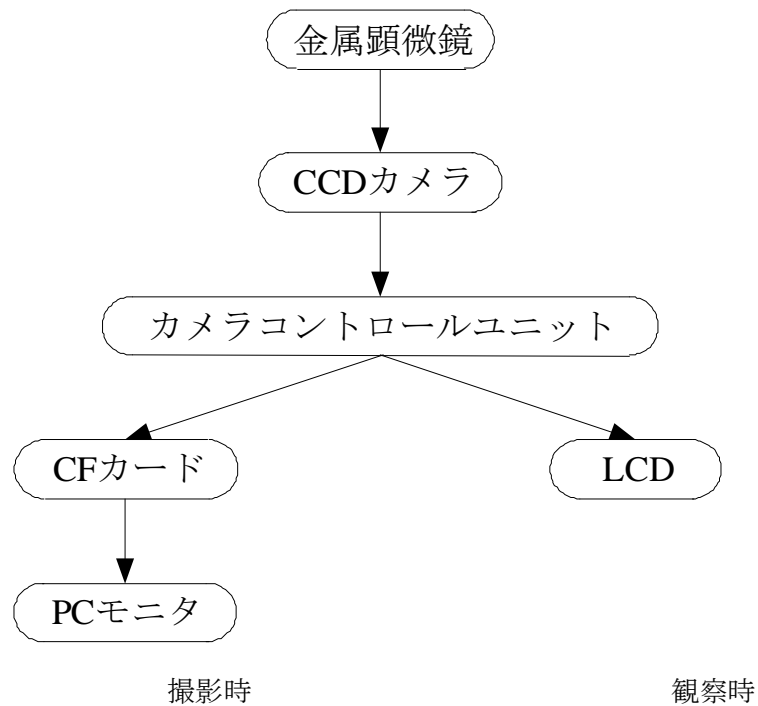


図 2.11 金属顕微鏡による観察システムの系統図

本研究で海水の成分分析のために使用した pH メータ⁽²⁴⁾，溶存酸素メータ⁽²⁵⁾，また微生物の観察および金属表面の測定に使用した SEM⁽²⁶⁾，金属顕微鏡⁽²⁷⁾，表面粗さ計⁽²⁸⁾の使用は深見の方法で行った。

2.2 供試材および試験片

2.2.1 供試材

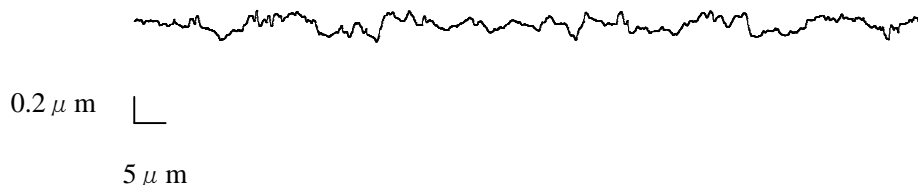
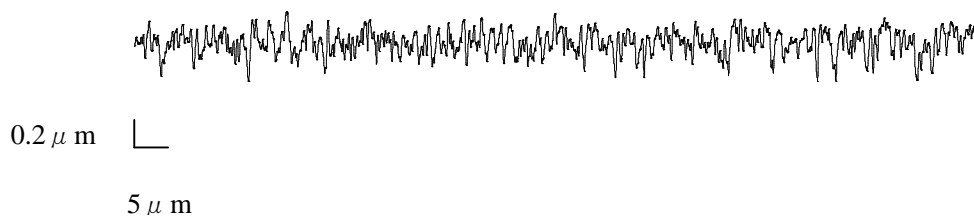
本研究で用いた材料は，市販のりん青銅版 (C5191P-H 材)，無酸素銅板 (C1020-1/2H 材) である。りん青銅板，無酸素銅の公称板厚は 0.8mm である。供試材の化学的性質を表 2.1 に，機械的性質を表 2.2 に示す。また，供試材の表面粗さ (圧延面) の測定結果を図 2.12～2.15 に示す。

表 2.1 供試材の化学的性質

成分 材質	P/%	S/%	Fe/%	Cu/%	Zn/%	Cd /%	Sn/ %	Hg /%	Pb/%	others
C5191P-H	0.25		<20ppm		<30ppm		6.35		<0ppm	
C1020-1/2H	<3ppm	<8ppm		99.99	<1ppm	<1ppm		<1ppm	<10ppm	

表 2.2 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 $Rz / \mu m$	
			0°	90°
C5191P-H	602	14.4	0.2	0.5
C1020-1/2H	253	25	0.9	1.0

図 2.12 C5191P-H の表面粗さ測定結果 (0° ; $Rz = 0.2 \mu m$)図 2.13 C5191P-H の表面粗さ測定結果 (90° ; $Rz = 0.5 \mu m$)

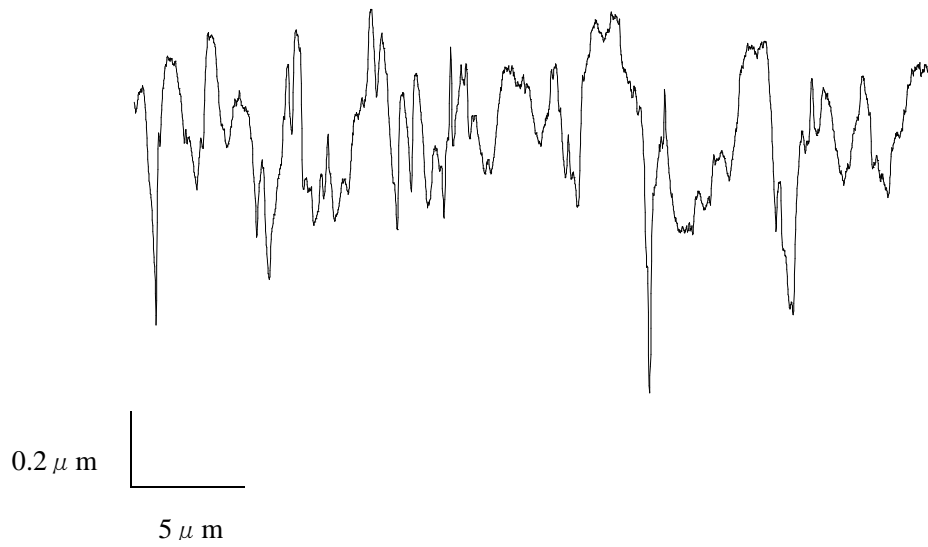


図 2.14 C1020-1/2H 材の表面粗さ測定結果 (0° ; $Rz=0.9 \mu\text{m}$)

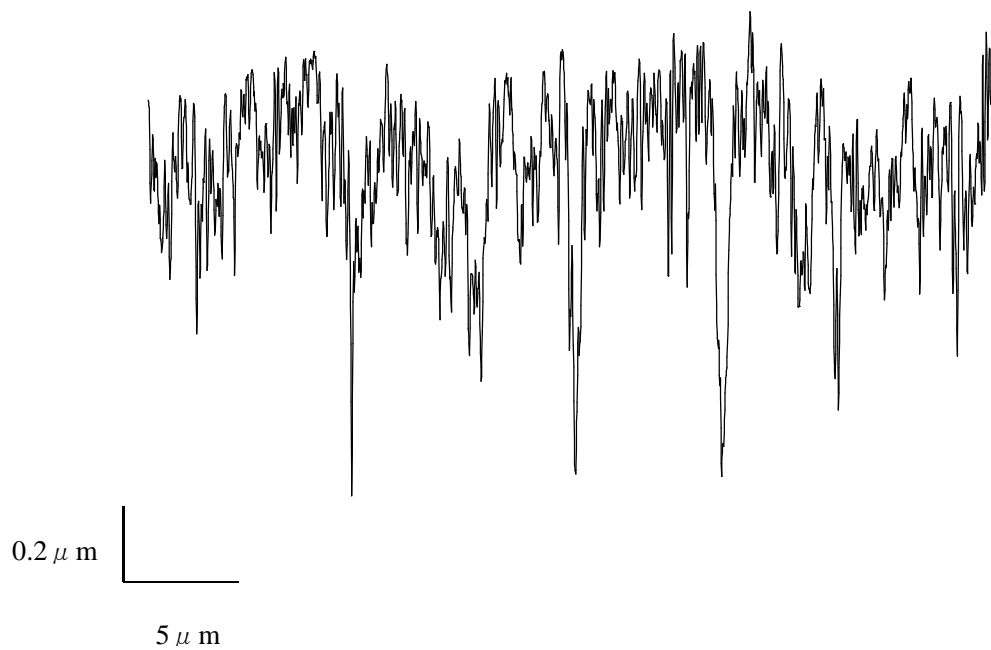


図 2.15 C1020-1/2H 材の表面粗さ測定結果 (90° ; $Rz=1.0 \mu\text{m}$)

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 2.16 に示す。

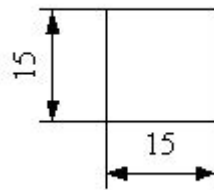


図 2.16 試験片寸法

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 2.17 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（平成 28 年度年間平均値）⁽²⁹⁾ (<http://www.pref.mie.lg.jp/suigi/hp/79877017487.htm>) を基に 1 年の平均値を求め、これより Stephen C.Dexter⁽³⁰⁾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 2.3 に三重県水産研究所浅海定線観測結果（2016 年度年間平均値）を示す。



図 2.17 海水の採取場所

表 2.3 三重県水産研究所の伊勢湾海水調査データ（平成 28 年度年間平均値）

水温（℃）	18.20
塩分（‰）	29.02
DO（ppm）	8.94
pH	8.29
COD（ppm）	0.98
NH ₄ -N（μ g-at./l）	0.83
NO _{2,3} -N（μ g-at./l）	1.09
DIN（μ g-at./l）	1.91
PO ₄ -P（μ g-at./l）	0.15

※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

$$C_{\phi} = C \times S / 35$$

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_φ : 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 2.4 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 Cl⁻, Na⁺, SO₄²⁻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⁽³¹⁾を表 2.5 に示す．

表 2.4 海水の成分表

成分	濃度 (g/kg)
Na ⁺	8.92
K ⁺	0.32
Mg ²⁺	1.07
Ca ²⁺	0.34
Sr ²⁺	0.0066
Cl ⁻	16.04
Br ⁻	0.056
F ⁻	0.00083
HCO ₃ ⁻	0.12
SO ₄ ²⁻	2.25
B(OH) ₃	0.0033

表 2.5 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 (%)
Cl ⁻	19.35	55.07
Na ⁺	10.76	30.62
SO ₄ ²⁻	2.71	7.72
Mg ²⁺	1.29	3.68
Ca ²⁺	0.41	1.17
K ⁺	0.39	1.10
HCO ₃ ⁻	0.14	0.40
Br ⁻	0.067	0.19
Sr ²⁺	0.008	0.02
B ³⁺	0.004	0.01
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上に移着・析出させる。この粒子析出法の説明図を図 2.18 に示す。

これまでの研究でりん青銅板，無酸素銅板を用いた MBD において，表面粗さを同一 ($Rz=1.6\mu\text{m}$) にし，材質の影響を調べてきたが，析出量が少なかったため，材質による違いがはっきりとはわからなかった．しかし，過去の研究において，表面粗さが小さいほうが析出量が多くなる傾向が得られている．そこでりん青銅板，無酸素銅板ともに表面粗さを小さくし ($Rz=0.05\mu\text{m}$) ，析出量を多くした場合の材質の違いによる析出量の比較，析出粒子のサイズの比較，析出の仕方の違いの検討，海水側およびフィルタ側の表面粗さの影響，銅イオンの影響，pH の影響，塩分濃度の影響，溶存酸素濃度の影響などについて調べた．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．

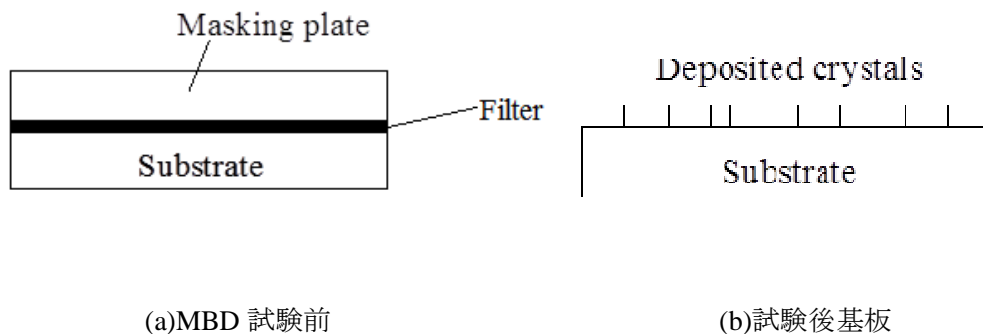


図 2.18 MBD の説明図

2.4.1 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 2.19 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．

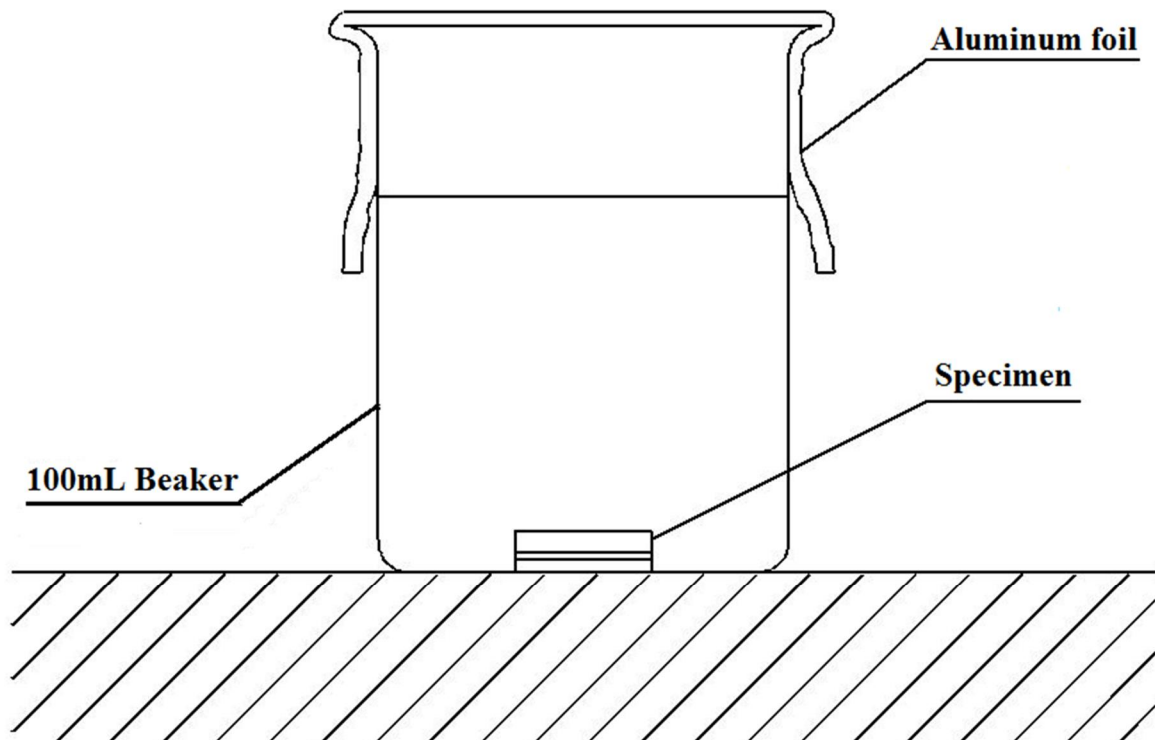


図 2.19 MBD 試験装置概略図

2.4.2 試験記号

試験片の種類や基板の酸化処理の有無など，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 2.20 に示す．

1.6 PB 1.6 F 1.6 PB 1.6 ó 15C

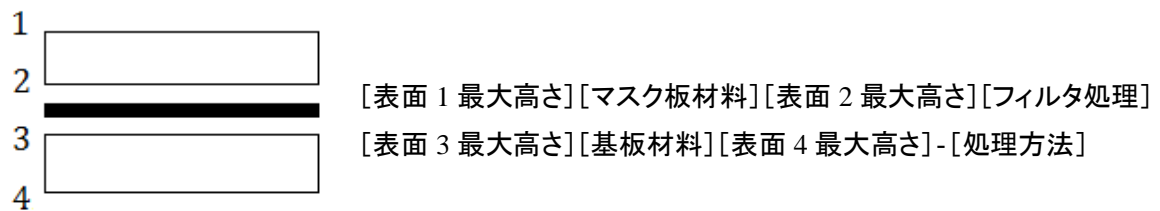


図 2.20 試験記号概要

上記がりん青銅両面研磨試験の場合の試験記号の例である。一番左の「1.6」は表面1が最大高さが $Rz=1.6\mu\text{m}$ であることを表しており、次の「PB」はマスク板の材料がりん青銅であることを示している。次の「1.6」は表面2の最大高さが $Rz=1.6\mu\text{m}$ であることを表し、「F」はフィルタが浸漬処理されていることを示す。（「F」の記号がない場合は浸漬処理をしていないフィルタを使用していることになる。）次の「1.6」は表面3の最大高さが $Rz=1.6\mu\text{m}$ であることを、「PB」は基板の材料がりん青銅であること、次の「1.6」は表面4の最大高さが $Rz=1.6\mu\text{m}$ であることを表している。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。「15」は試験片サイズが $15\times 15\text{mm}^2$ の試験片を使用したことを示している。「C」はリング状の釣り糸の上に乗せることを示す。これらの処理条件の記号一覧を表2.6に示す。

表 2.6 処理条件の記号表記

	記号	意味
最大高さ (m)	(/)	圧延面, (0° 方向/90° 方向)
		加工面
材料	PB	りん青銅
	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	C	リング状の釣り糸の上に乗せる
	(ion)	銅イオン濃度を上げた海水(5mg/L)
	15	試験片サイズ $15\times 15\text{mm}^2$

2.4.3 試験手順

2.4.3.1 標準試験

- ① 各試験条件につき基板、マスク板をそれぞれ2枚用意する。それぞれの試験片が重ならない様にこれらをビーカ内に置き、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ー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 μ 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 100mL ビーカーに有菌海水を 80mL 入れ、試験片を浸漬し、海水の蒸発を防ぐため、ビーカーをアルミホイルで蓋をする。
- ⑦ ビーカー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。

2.4.3.2 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 2.7 に示し、オートクレーブの外観を図 2.21 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深見⁽³²⁾に基づいた手順で行った。

表 2.7 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 2.21 オートクレーブの外観写真

2.5 研磨方法

2.5.1 研磨装置

使用機器を図 2.22～2.26 に示す.



図 2.22 研磨装置

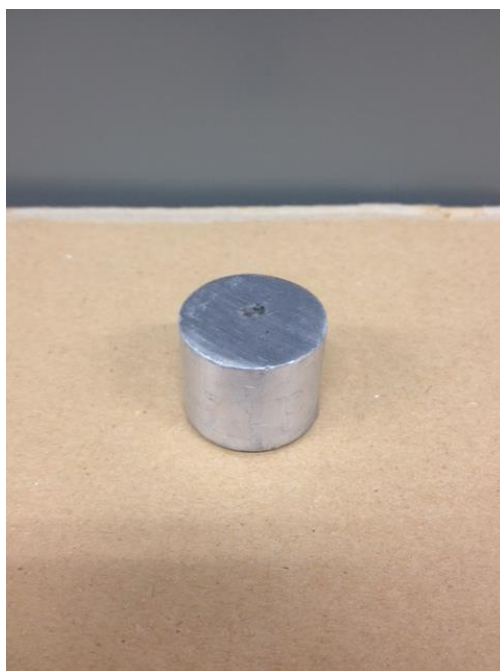


図 2.23 アルミ合金台座 (直径 30mm, 高さ 20mm)



図 2.24 紙両面テープ（ニチバン製，15mm×20m）



図 2.25 研磨パフ（スエードクロス，リファインテック製，φ8インチ，裏面のり付）



図 2.26 1 μm , 0.05 μm アルミナ懸濁液

2.5.2 研磨手順

試験材料の両面や片面を $Rz=1.6\ \mu\text{m}$ や $Rz=0.05\ \mu\text{m}$ に研磨する手順は深見⁽³³⁾の方法で行った。

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 2.27 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.7.1（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。基板およびフィルタの金属顕微鏡像の撮影、WinROOF を用いた画像処理は好田⁽³⁴⁾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 2.28 に、画像処理前と画像処理後の写真をそれぞれ図 2.29, 図 2.30 に示す。写真は 640×480 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 4.90m^2 である。



図 2.27 画像処理システムの外観写真

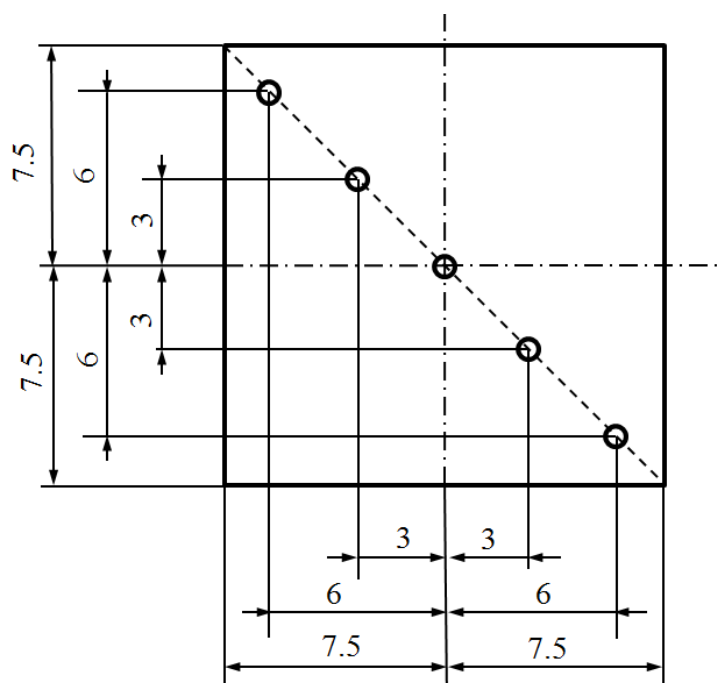


図 2.28 析出粒子測定箇所

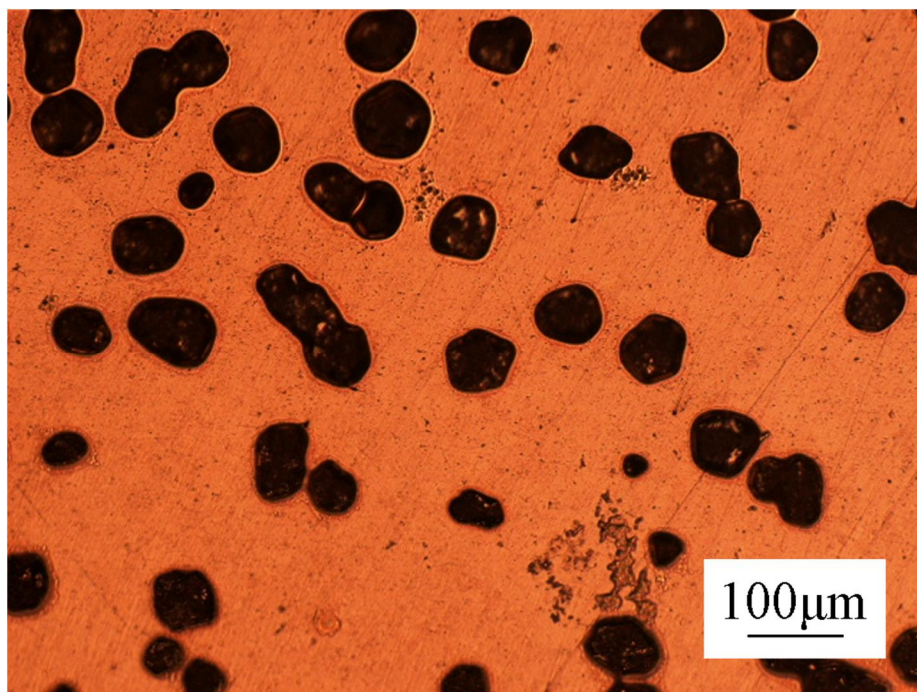


図 2.29 画像処理前（マスク板異種金属実験，りん青銅，試験期間 35 日）

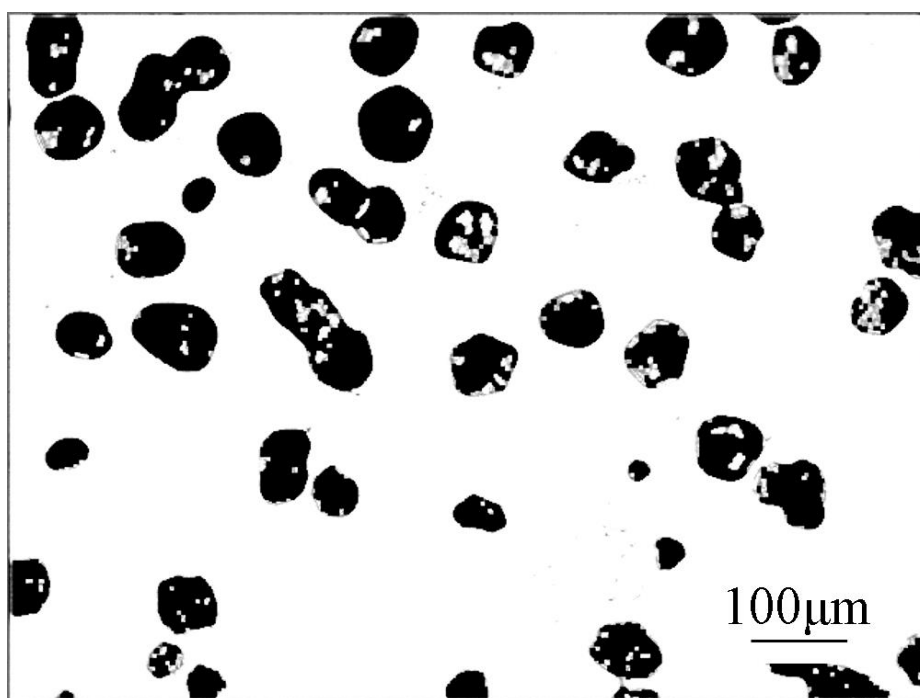


図 2.30 画像処理後（マスク板異種金属実験，りん青銅，試験期間 35 日）

今回の実験では、りん青銅と無酸素銅のフィルタに析出粒子が付着していたので、フィルタに付着した析出粒子も評価することにした。実験結果では基板に析出した粒子の粒子面積と粒子数に、フィルタに付着した粒子の粒子面積と粒子数を加算した。画像処理前と画像処理後の写真をそれぞれ図 2.31，図 2.32 に示す。

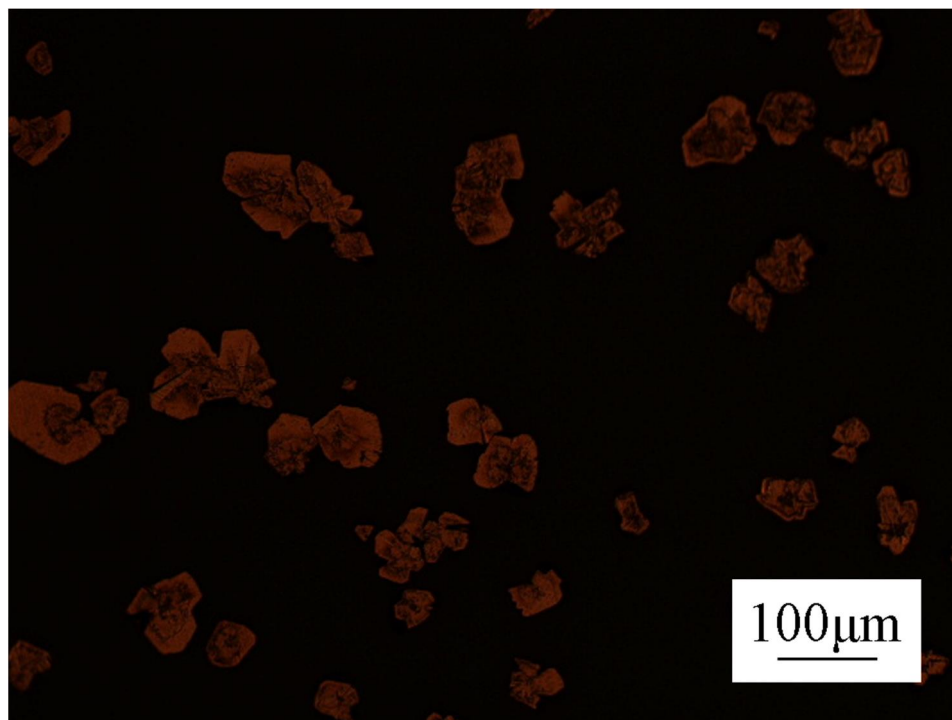


図 2.31 画像処理前（マスク板異種金属実験，りん青銅，試験期間 35 日）

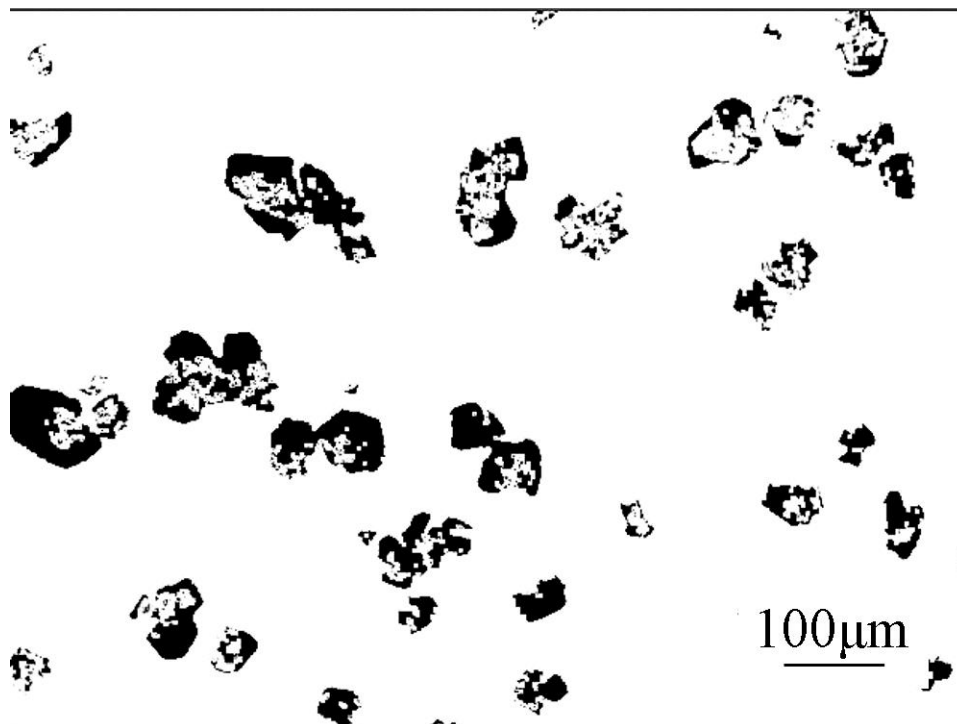


図 2.32 画像処理後（マスク板異種金属実験，りん青銅，試験期間 35 日）

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

りん青銅，無酸素銅における微生物作用を確認するため，滅菌試験を行った．試験条件を表 3.1 に示す．

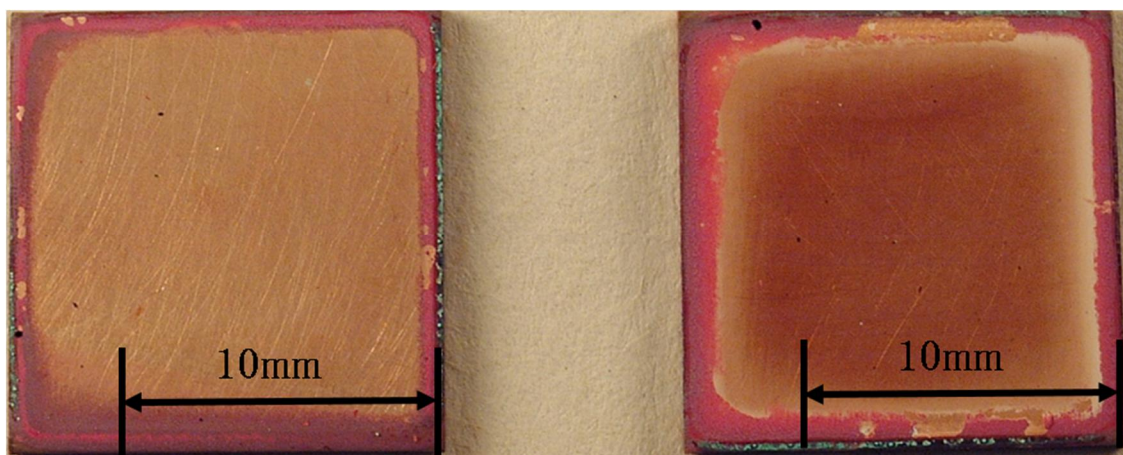
3.1.2 実験結果および考察

滅菌試験後の写真の例を図 3.1，図 3.2 に示す．基板に注目すると，これまで有菌試験では析出した粒子が確認されていたが，滅菌試験では確認できなかった．

図 3.3 に滅菌試験の粒子面積および粒子数を示す．3～5 週間の試験の結果，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（りん青銅，無酸素銅）

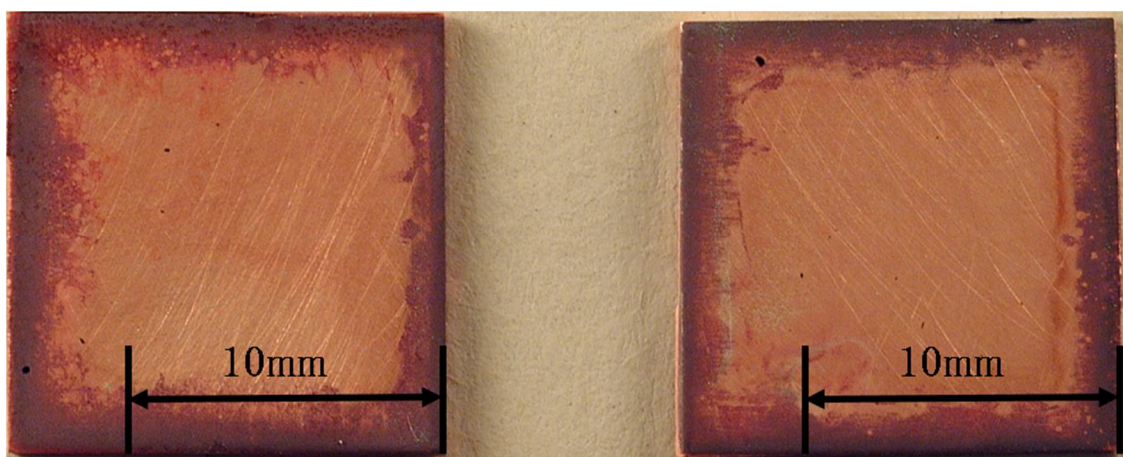
試験種別					フィルタ 処理条件			試験条件	
試験記号	試験海水	試験場所	マスク板 (海水側)	基板 (フ ィルタ 側)	枚 数	浸漬 温度	浸漬 期間	試験温度	試験 期間
			マスク板 (フィル タ側)	基板 (海 水側)					
1.6PB1.6F 1.6PB1.6- 15C Sterile	滅菌 海水	タグボッ クス内	研磨面 $Rz=1.6$ μm	研磨面 $Rz=1.6$ μm	1 枚	26.6～ 27.6℃	5 日	25.3～ 28.7℃	2～4 週間
			研磨面 $Rz=1.6$ μm	研磨面 $Rz=1.6$ μm					
1.6Cu1.6F 1.6Cu1.6- 15C Sterile	滅菌 海水	タグボッ クス内	研磨面 $Rz=1.6$ μm	研磨面 $Rz=0.05$ μm	1 枚	26.6～ 27.6℃	5 日	25.3～ 28.7℃	2～4 週間
			研磨面 $Rz=1.6$ μm	研磨面 $Rz=1.6$ μm					



(a) 基板

(b) マスク板

図 3.1 試験後の試験片写真
(滅菌試験, りん青銅, 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
(滅菌試験, 無酸素銅, 試験期間 28 日)

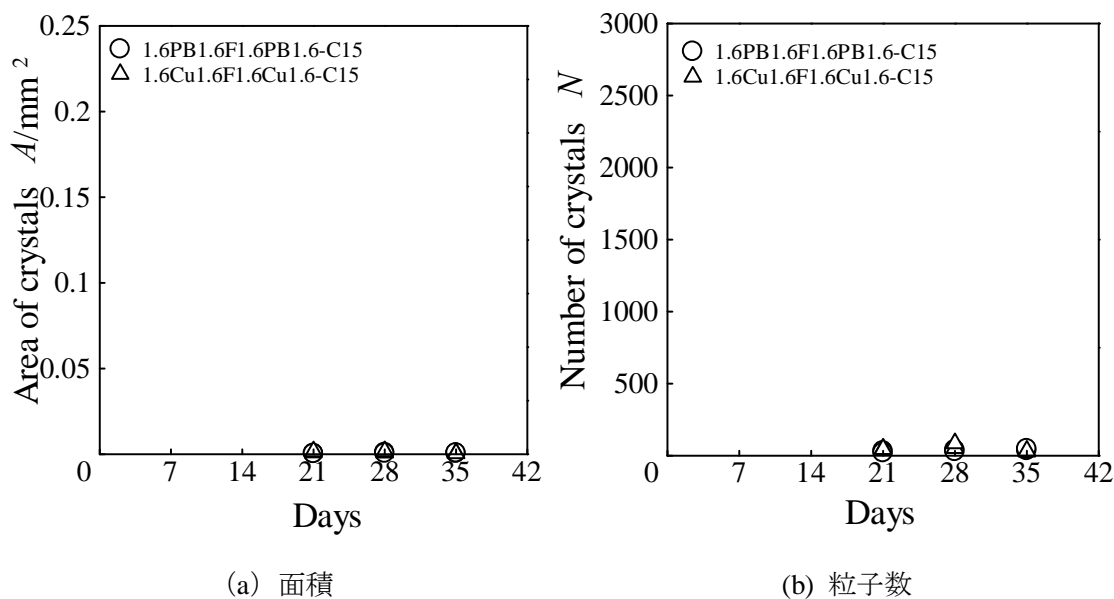


図 3.3 粒子面積および粒子数 (滅菌試験)

3.2 フィルタ側と海水側の表面粗さの影響

3.2.1 実験条件

川口⁽³⁵⁾の研究においてフィルタ側の表面粗さを小さくすると析出量が多くなること、海水側の表面粗さを小さくすると析出量が多くなることがわかっている。同時期ではないがそれぞれの結果から海水側よりもフィルタ側の表面粗さを小さくする方が析出量が多くなることを指摘している。そこでフィルタ側と海水側の表面粗さの析出への影響を直接比較するために、りん青銅と無酸素銅のフィルタ側の表面粗さを $Rz=0.05\ \mu\text{m}$ にしたものと、りん青銅と無酸素銅の海水側の表面粗さを $Rz=0.05\ \mu\text{m}$ にしたものを比較する実験を行った。試験条件を表 3.2 に示す。

3.2.2 実験結果および考察

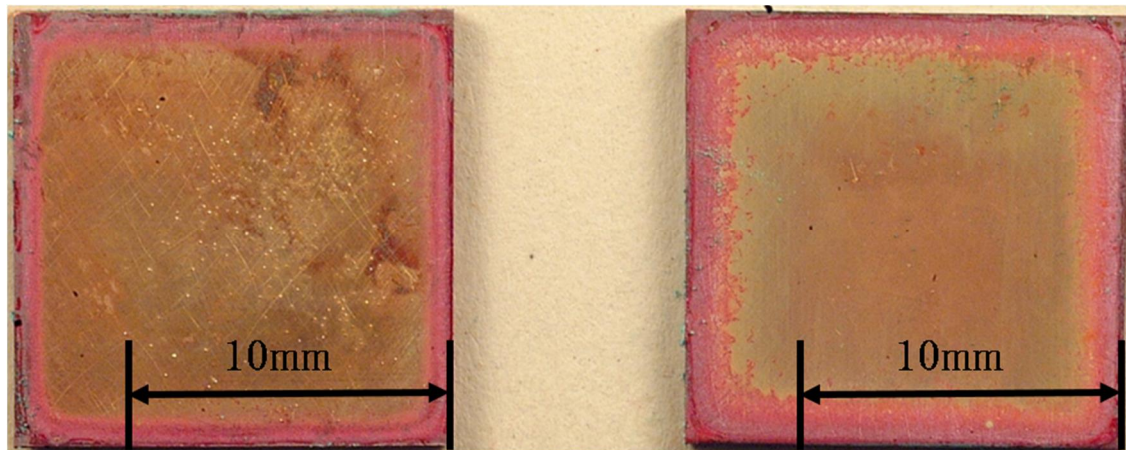
試験後の試験片の写真の例を図 3.4～図 3.7 に示す。全ての写真の基板において析出した粒子が確認できる。条件による違いは確認できない。

図 3.8 に 1 回目の試験で測定した粒子面積と粒子数を示す。粒子面積と粒子数はともにフィルタ側の表面粗さが小さい方が多い。また、粒子面積と粒子数はともに無酸素銅 (1.6Cu0.05F0.05Cu1.6-15C) の方がりん青銅 (1.6PB0.05F0.05PB1.6-15C) よりも多い。

図 3.9 に 2 回目の試験で測定した粒子面積と粒子数を示す。1 回目と同様な傾向となっている。

表 3.2 フィルタ側と海水側の表面状態の影響（りん青銅，無酸素銅）の試験条件

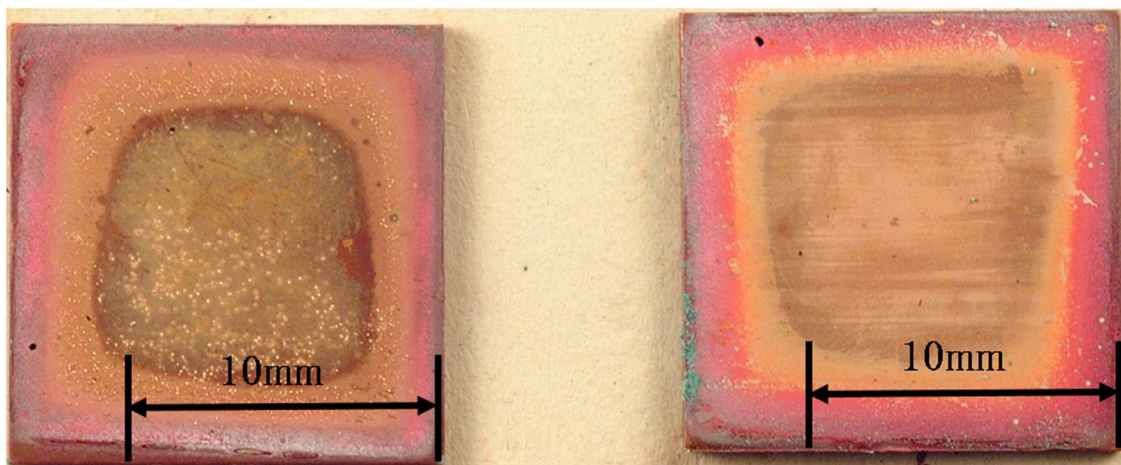
試験種別					フィルタ 処理条件			試験条件	
試験記号	試験海水	試験場所	マスク板 (海水 側)	基板（フ ィルタ 側)	枚 数	浸漬 温度	浸漬期 間	試験温度	試験 期間
			マスク板 (フィル タ側)	基板（海 水側)					
0.05PB1.6F 1.6PB0.05 -15C	有菌 海水	タグボッ クス内	研磨面 $Rz=0.05$ μm	研磨面 $Rz=1.6$ μm	1 枚	24.5～ 29.4℃	5 日	23.2～29.4℃	3～5 週間
			研磨面 $Rz=1.6$ μm	研磨面 $Rz=0.05$ μm					
1.6PB0.05F 0.05PB1.6 -15C	有菌 海水	タグボッ クス内	研磨面 $Rz=1.6$ μm	研磨面 $Rz=0.05$ μm	1 枚	24.5～ 29.4℃	5 日	23.2～29.4℃	3～5 週間
			研磨面 $Rz=0.05$ μm	研磨面 $Rz=1.6$ μm					
0.05Cu1.6F 1.6Cu0.05 -15C	有菌 海水	タグボッ クス内	研磨面 $Rz=0.05$ μm	研磨面 $Rz=1.6$ μm	1 枚	24.5～ 29.4℃	5 日	23.2～29.4℃	3～5 週間
			研磨面 $Rz=1.6$ μm	研磨面 $Rz=0.05$ μm					
1.6Cu0.05F 0.05Cu1.6 -15C	有菌 海水	タグボッ クス内	研磨面 $Rz=1.6$ μm	研磨面 $Rz=0.05$ μm	1 枚	24.5～ 29.4℃	5 日	23.2～29.4℃	3～5 週間
			研磨面 $Rz=0.05$ μm	研磨面 $Rz=1.6$ μm					



(a) 基板

(b) マスク板

図 3.4 試験後の試験片写真

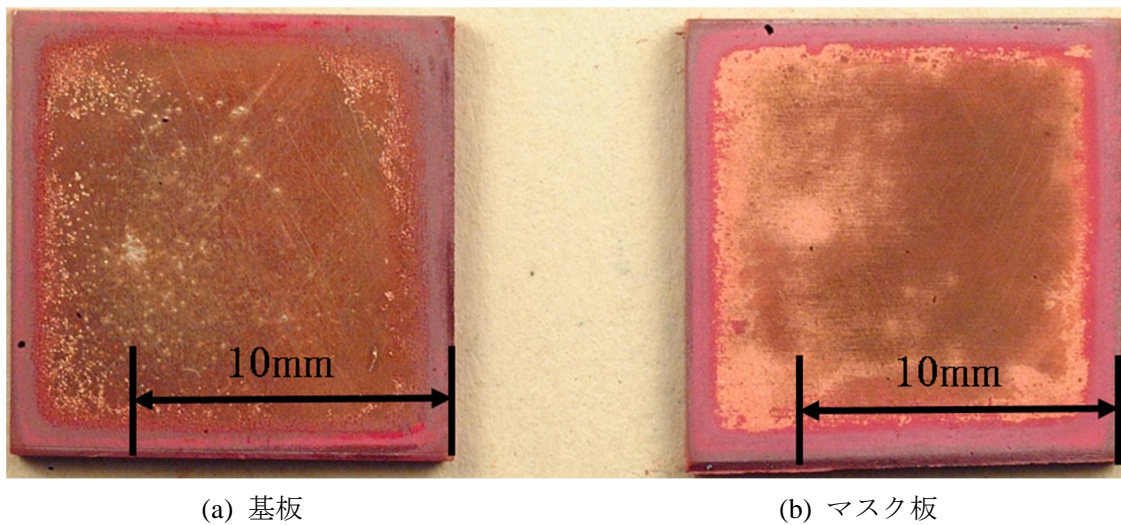
(海水側 $Rz=0.05 \mu\text{m}$, りん青銅, 試験期間 35 日)

(a) 基板

(b) マスク板

図 3.5 試験後の試験片写真

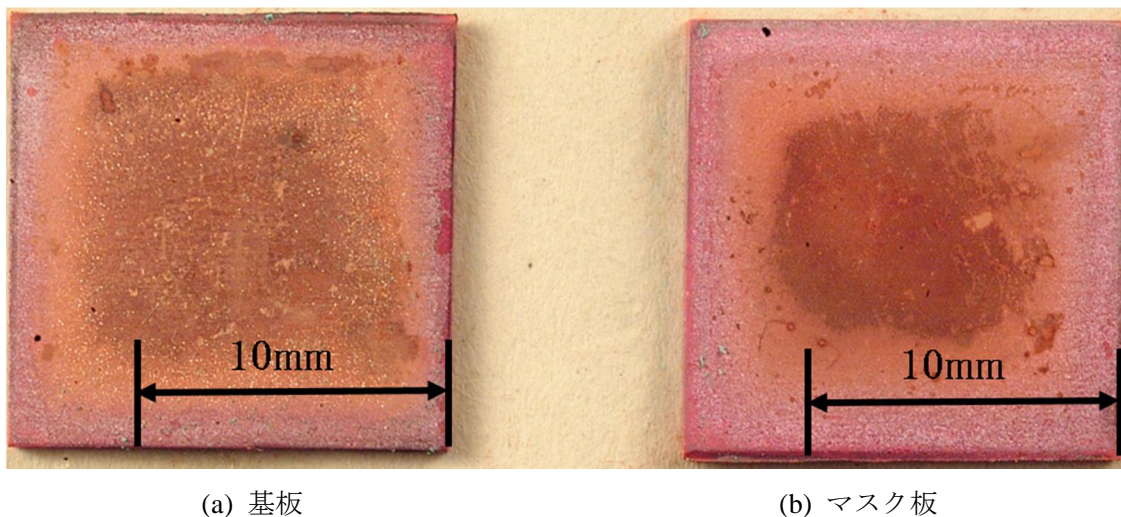
(フィルタ側 $Rz=0.05 \mu\text{m}$, りん青銅, 試験期間 35 日)



(a) 基板

(b) マスク板

図 3.6 試験後の試験片写真

(海水側 $Rz=0.05 \mu\text{m}$, 無酸素銅, 試験期間 35 日)

(a) 基板

(b) マスク板

図 3.7 試験後の試験片写真

(フィルタ側 $Rz=0.05 \mu\text{m}$, 無酸素銅, 試験期間 35 日)

図 3.10 に 3 回目の試験で測定した粒子面積と粒子数を示す。1, 2 回目と同様にりん青銅はフィルタ側の表面粗さが小さい方が析出面積と粒子数ともに多い。一方、無酸素銅はフィルタ側と海水側の析出量が同程度である。また、りん青銅 (1.6PB0.05F0.05PB1.6-15C) と無酸素銅 (1.6Cu0.05F0.05Cu1.6-15C) の析出量は同程度である。

図 3.11 に 4 回目の試験で測定した粒子面積と粒子数を示す。1~3 回目と同様にりん青銅はフィルタ側の表面粗さが小さい方が析出面積と粒子数ともに多い。無酸素銅は、3, 4 週目はフィルタ側と海水側が同程度で、5 週目はフィルタ側の方が析出が多い。

図 3.12 に 5 回目の試験で測定した粒子面積と粒子数を示す。1, 2, 4 回目と同様に無酸素銅はフィルタ側の表面粗さが小さい方が析出面積と粒子数ともに多くなる傾向がある。

りん青銅も1~4回目と同様にフィルタ側の表面粗さが小さい方が析出が多い傾向にあるが5週目は同程度である。

図 3.13 に試験 5 回分の粒子面積および粒子数を示す。無酸素銅とりん青銅は、粒子面積と粒子数ともにフィルタ側の表面粗さが小さい方が多い。無酸素銅 (1.6Cu0.05F0.05Cu1.6-15C) とりん青銅 (1.6PB0.05F0.05PB1.6-15C) を比較すると無酸素銅の方が多。

図 3.14 に試験 5 回分の結果を平均した粒子面積および粒子数を示す。りん青銅と無酸素銅は、粒子面積と粒子数ともにフィルタ側の表面粗さが小さい方が多い。また、りん青銅 (1.6PB0.05F0.05PB1.6-15C) と無酸素銅 (1.6Cu0.05F0.05Cu1.6-15C) を比較すると、無酸素銅 (1.6PB0.05F0.05PB1.6-15C) の方が多。

析出した粒子のサイズについて検討するため、析出した粒子の形状を円とした場合の平均粒子直径 D を測定した粒子面積と粒子数から求めた。粒子面積に対して平均粒子直径 D をプロットした結果を図 3.15 に示す。海水側およびフィルタ側はともに、同程度の面積と比較するとりん青銅の方が無酸素銅よりも上方にプロットされている。りん青銅では一つの粒子が大きいものが析出しており、無酸素銅では細かな粒子が多数析出していることがわかる。

以上から、りん青銅および無酸素銅ともにフィルタ側の表面粗さが小さい方が海水側より析出量が多いこと、無酸素銅 (1.6Cu0.05F0.05Cu1.6-15C) の方がりん青銅

(1.6PB0.05F0.05PB1.6-15C) より析出量が多いことがわかった。フィルタ側の表面粗さの方が析出量に影響していると考えられる。粒子は基板のフィルタ側に析出するため、フィルタ側の表面粗さの方が MBD に影響を及ぼしやすいと考えられる。

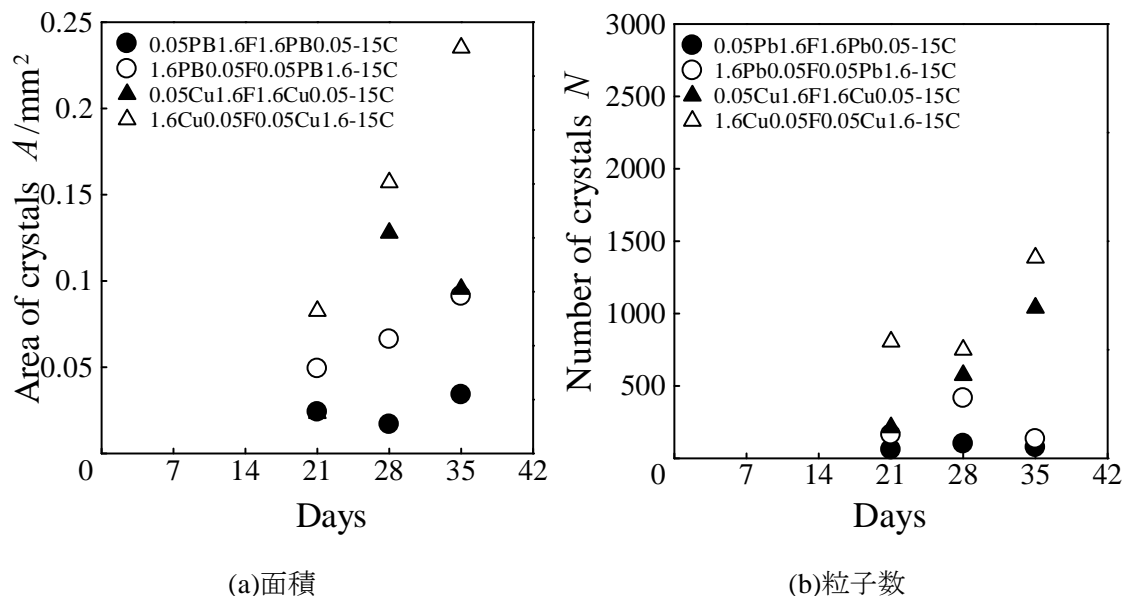


図 3.8 粒子面積および粒子数 (1 回目)

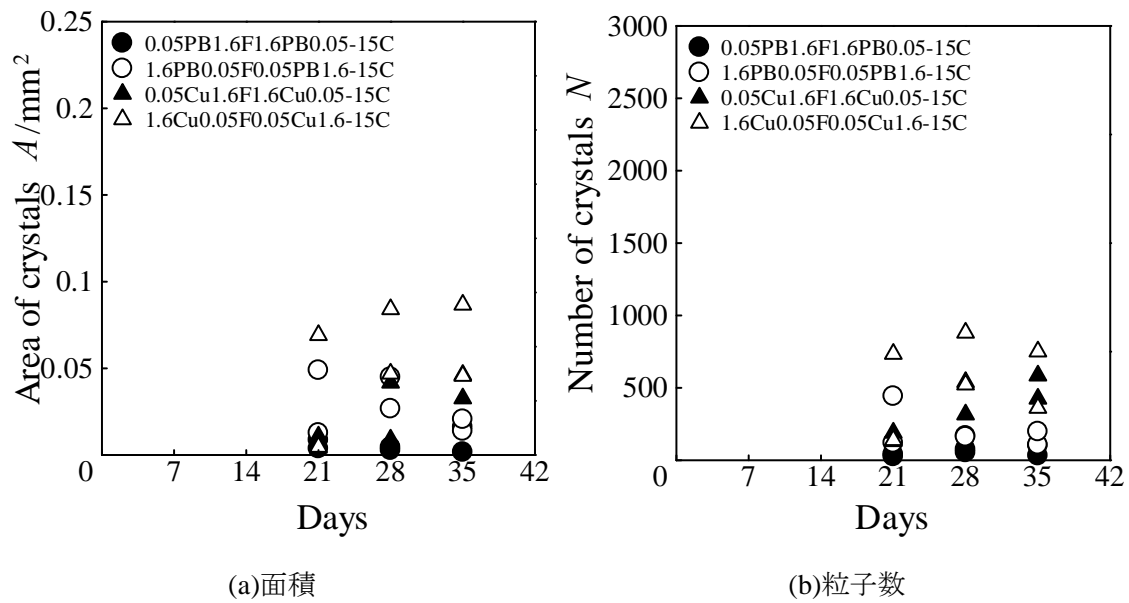


図 3.9 粒子面積および粒子数 (2回目)

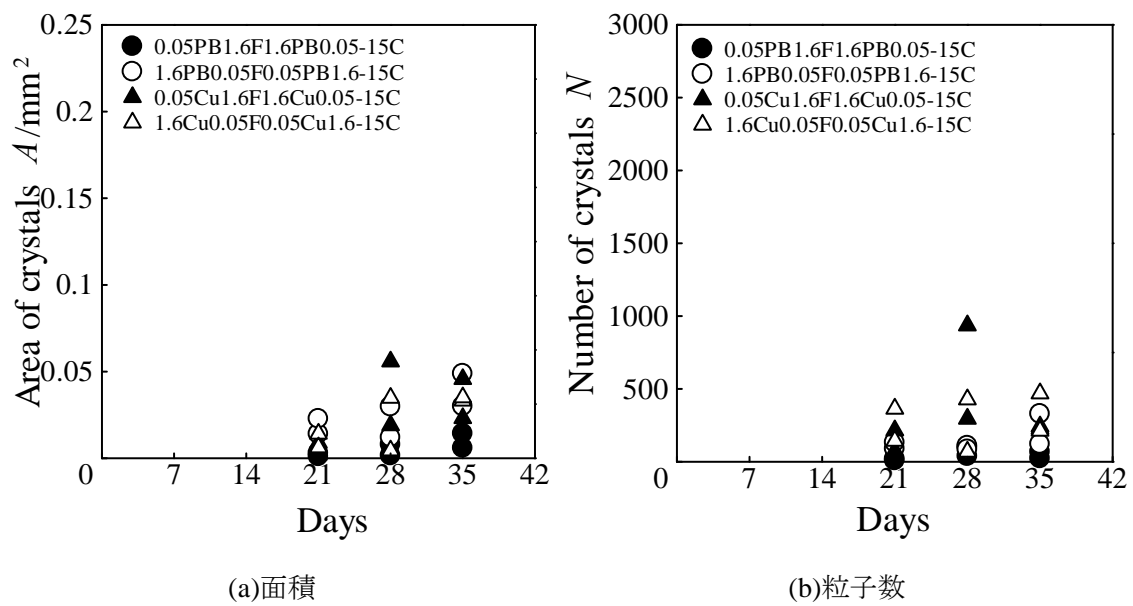


図 3.10 粒子面積および粒子数 (3回目)

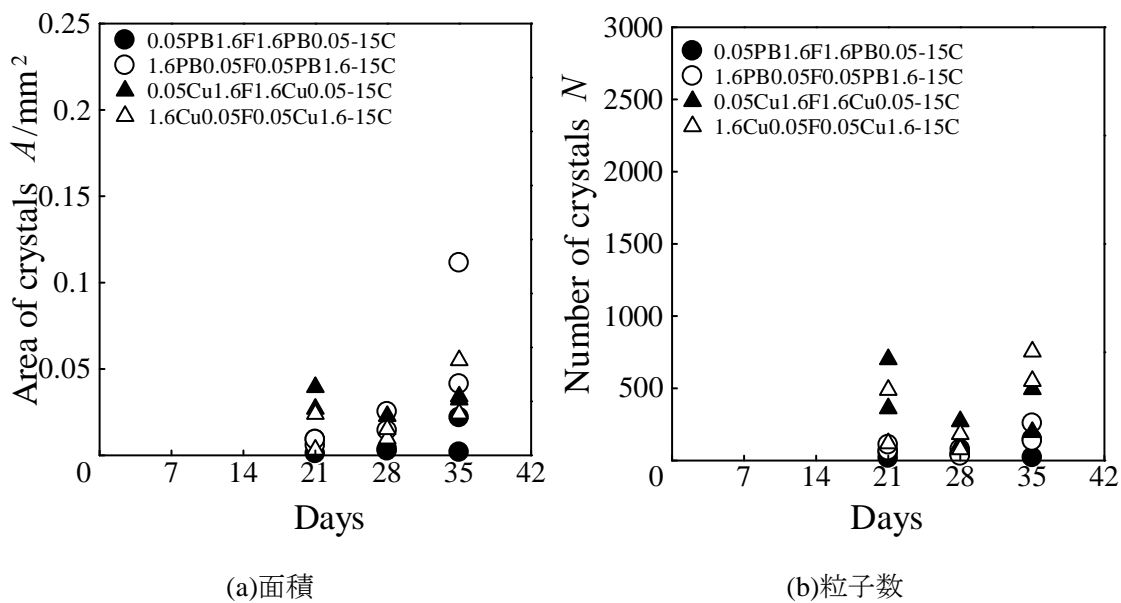


図 3.11 粒子面積および粒子数 (4 回目)

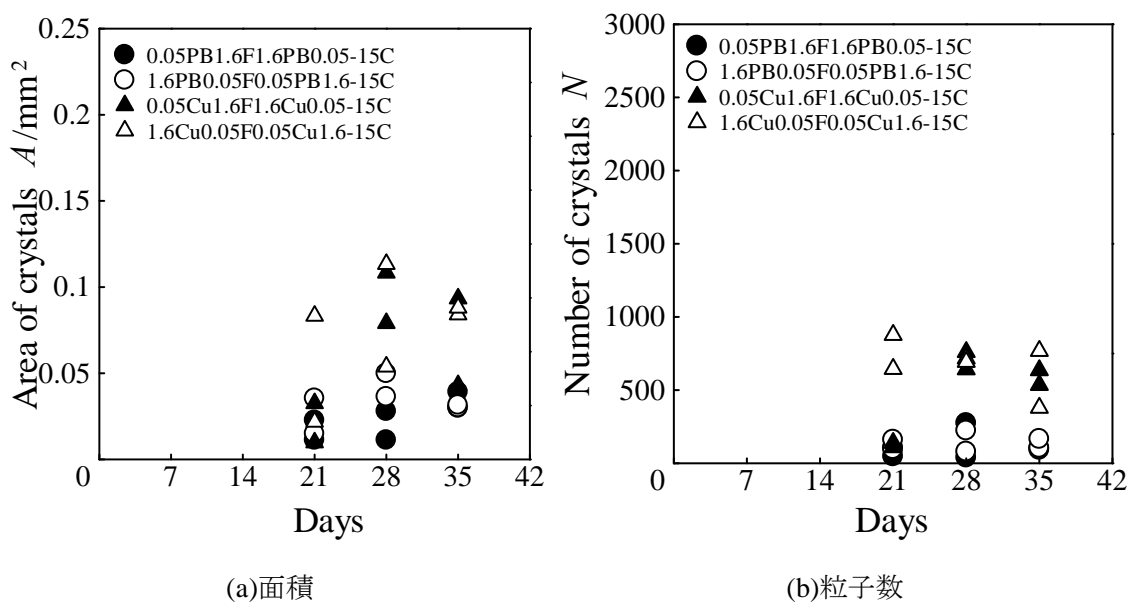
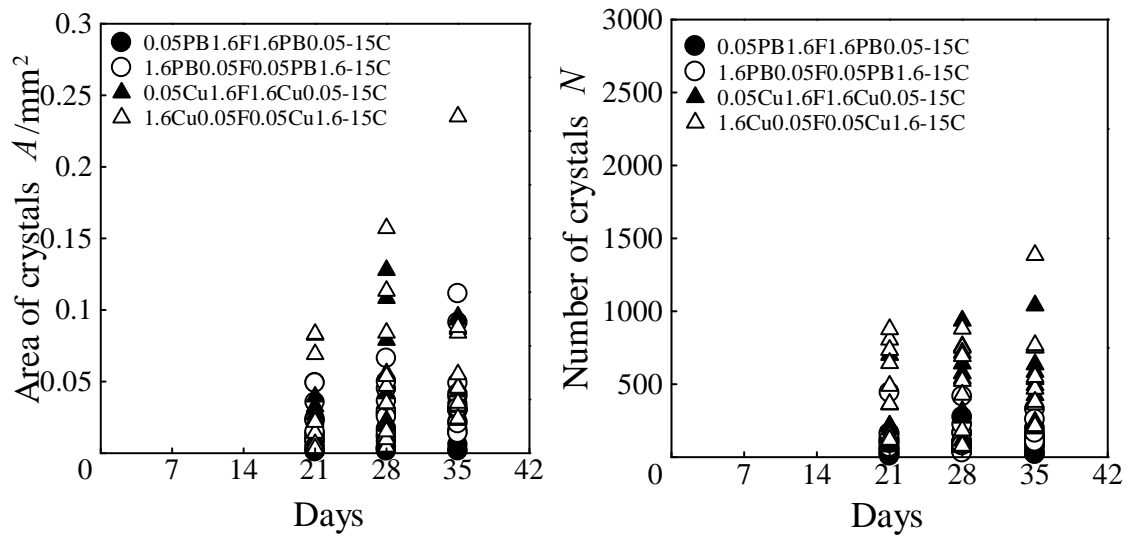


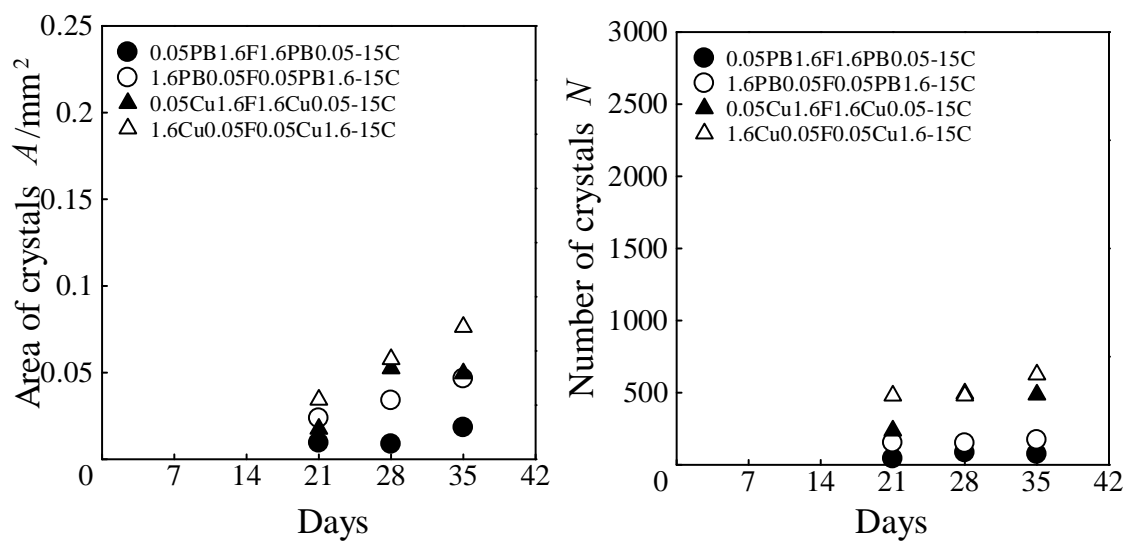
図 3.12 粒子面積および粒子数 (5 回目)



(a)面積

(b)粒子数

図 3.13 粒子面積および粒子数 (5 回分まとめ)



(a)面積

(b)粒子数

図 3.14 粒子面積および粒子数 (平均)

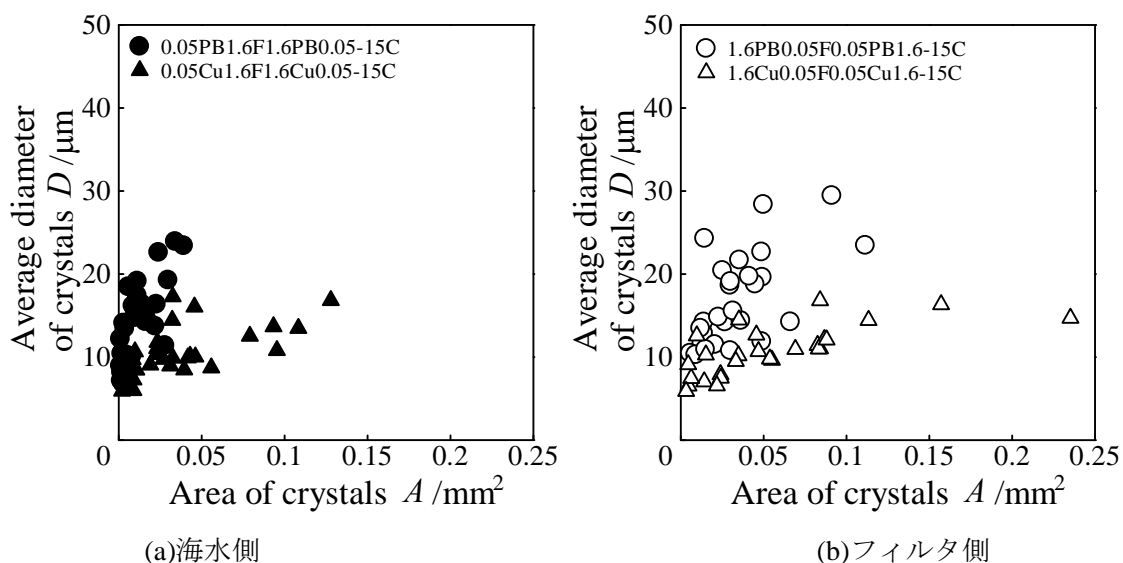


図 3.15 総面積と平均粒子直径

3.3 銅イオン濃度の影響

3.3.1 フィルタ側表面粗さ $Rz=1.6 \mu m$ の場合

3.3.1.1 実験条件

藤井⁽³⁶⁾の研究において試験海水の銅濃度をあらかじめ高めておくと無酸素銅では MBD の発現が促進されることが示されている。そこでりん青銅でも同様の効果が得られるか調べるために、銅板の表面粗さは $Rz=1.6 \mu m$ 、銅イオン濃度が $5mg/L$ の試験海水を用いて試験を行った。銅イオン濃度を高めた海水は、 $30 \times 30mm^2$ の無酸素銅板を海水が $500mL$ 入ったビーカーの底に 10 枚重ねた状態で 5 日間浸漬して作成し、 $80mL$ にわけて使用した。試験条件を表 3.3 に示す。

3.3.1.2 実験結果および考察

試験後の試験片写真を図 3.16～図 3.19 に示す。全ての写真から基板上に析出した粒子が確認できる。条件による違いは確認できない。

図 3.20 に 1 回目の試験で測定した粒子面積と粒子数を示す。無酸素銅の粒子面積および粒子数は高濃度の方が多い。りん青銅は析出が少なく標準と高濃度の差は見られない。

図 3.21 に 2 回目の試験で測定した粒子面積と粒子数を示す。同様の結果となっている。

図 3.22 に 3 回目の試験で測定した粒子面積と粒子数を示す。同様の結果となっている。

図 3.23 に 4 回目の試験で測定した粒子面積と粒子数を示す。無酸素銅の粒子面積および粒子数は高濃度の方が多いが、5 週目は高濃度の析出が減り標準と同程度となった。りん青銅は析出が少なく標準と高濃度の差は見られない。

図 3.24 に試験 4 回分の粒子面積と粒子数を示す。無酸素銅の粒子面積および粒子数は高濃度の方が標準より多い。りん青銅は析出が少なく標準と高濃度の差は見られない。

図 3.25 に試験 4 回分を平均した粒子面積と粒子数を示す。無酸素銅の粒子面積および粒

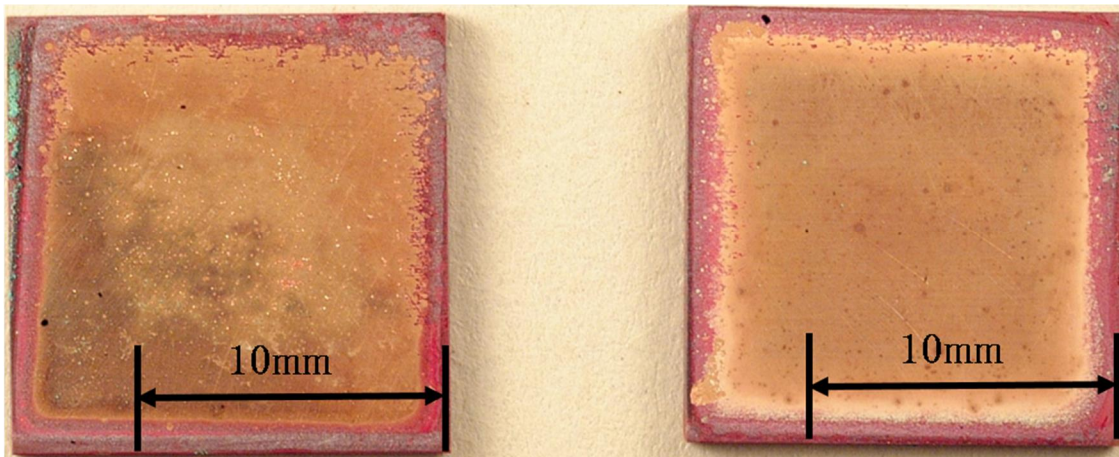
子数は高濃度の方が標準より多い。りん青銅は析出が少なく標準と高濃度の差は見られない。

図 3.26 に析出粒子の析出面積と平均粒子直径の関係を示す。高濃度と標準はともに同程度の面積で比較するとりん青銅の方が無酸素銅より粒子サイズが大きいことがわかる。今までの結果と同様の傾向だとわかる。

以上より、無酸素銅では銅イオン濃度を上げた海水によって MBD が促進されるが、りん青銅では MBD の促進効果が確認できなかった。銅板の材質によって最適な銅イオン濃度があると考えられる。

表 3.3 銅イオン濃度の影響（フィルタ側表面粗さ $Rz=1.6 \mu\text{m}$ の場合）の試験条件

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）					
1.6PB1.6F 1.6PB1.6 -15C(ion)	有菌 高銅イオ ン濃度海 水	タグボッ クス内	研磨面 $Rz=1.6$ μm	研磨面 $Rz=1.6$ μm	1 枚	24.3～ 27.3℃	5 日	21.5～28.9℃	3～5 週間
			研磨面 $Rz=1.6$ μm	研磨面 $Rz=1.6$ μm					
1.6PB1.6F 1.6PB1.6 -15C	有菌 海水	タグボッ クス内	研磨面 $Rz=1.6$ μm	研磨面 $Rz=1.6$ μm	1 枚	24.3～ 27.3℃	5 日	21.5～28.9℃	3～5 週間
			研磨面 $Rz=1.6$ μm	研磨面 $Rz=1.6$ μm					
1.6Cu1.6F 1.6Cu1.6 -15C(ion)	有菌 高銅イオ ン濃度海 水	タグボッ クス内	研磨面 $Rz=1.6$ μm	研磨面 $Rz=1.6$ μm	1 枚	24.3～ 27.3℃	5 日	21.5～28.9℃	3～5 週間
			研磨面 $Rz=1.6$ μm	研磨面 $Rz=1.6$ μm					
1.6Cu1.6F 1.6Cu1.6 -15C	有菌 海水	タグボッ クス内	研磨面 $Rz=1.6$ μm	研磨面 $Rz=1.6$ μm	1 枚	24.3～ 27.3℃	5 日	21.5～28.9℃	3～5 週間
			研磨面 $Rz=1.6$ μm	研磨面 $Rz=1.6$ μm					

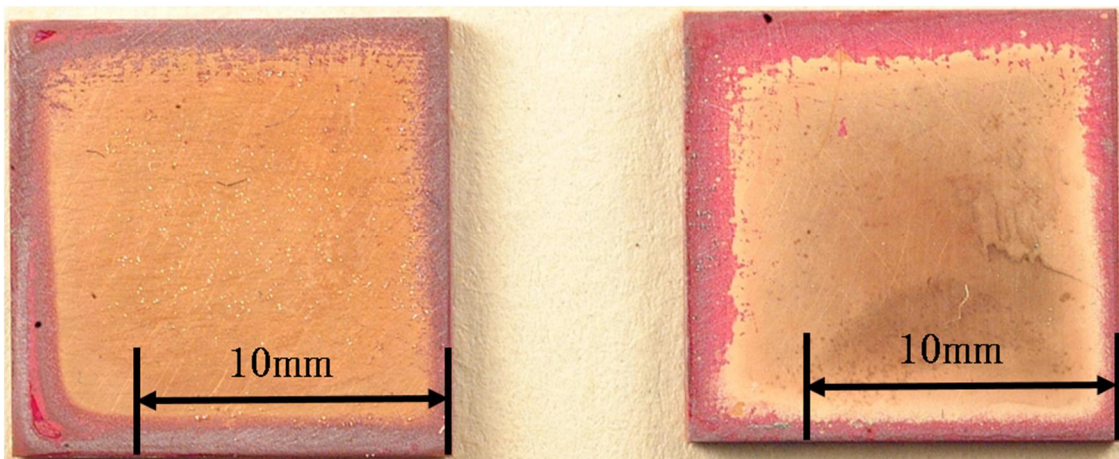


(a) 基板

(b) マスク板

図 3.16 試験後の試験片写真

(銅イオン濃度の影響 (フィルタ側表面粗さ $Rz=1.6 \mu\text{m}$ の場合), りん青銅, 高濃度, 試験期間 35 日)

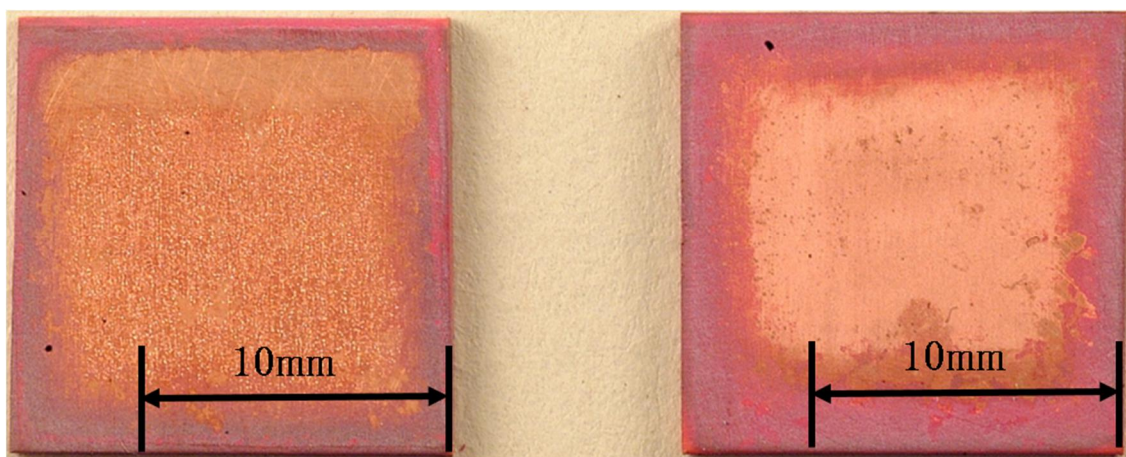


(a) 基板

(b) マスク板

図 3.17 試験後の試験片写真

(銅イオン濃度の影響 (フィルタ側表面粗さ $Rz=1.6 \mu\text{m}$ の場合), りん青銅, 標準, 試験期間 35 日)

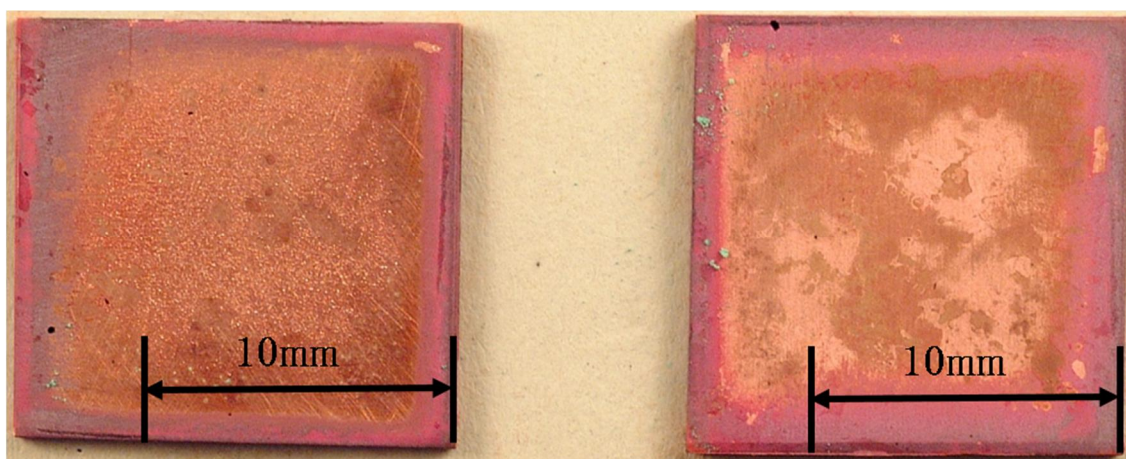


(a) 基板

(b) マスク板

図 3.18 試験後の試験片写真

(銅イオン濃度の影響 (フィルタ側表面粗さ $Rz=1.6 \mu\text{m}$ の場合), 無酸素銅, 高濃度, 試験期間 35 日)



(a) 基板

(b) マスク板

図 3.19 試験後の試験片写真

(銅イオン濃度の影響 (フィルタ側表面粗さ $Rz=1.6 \mu\text{m}$ の場合), 無酸素銅, 標準, 試験期間 35 日)

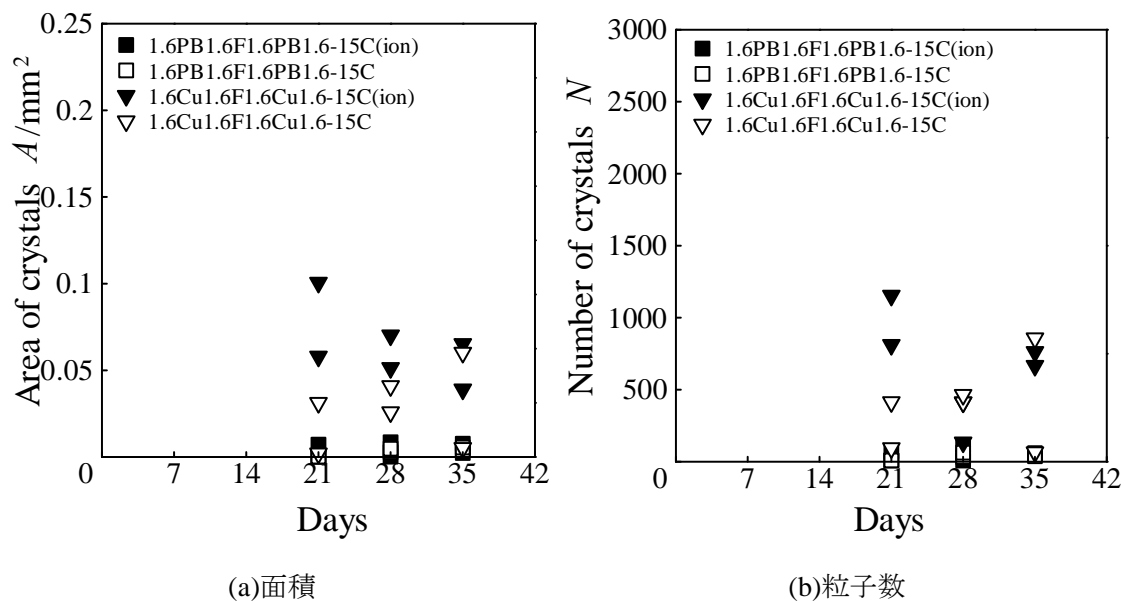


図 3.20 粒子面積および粒子数 (1回目)

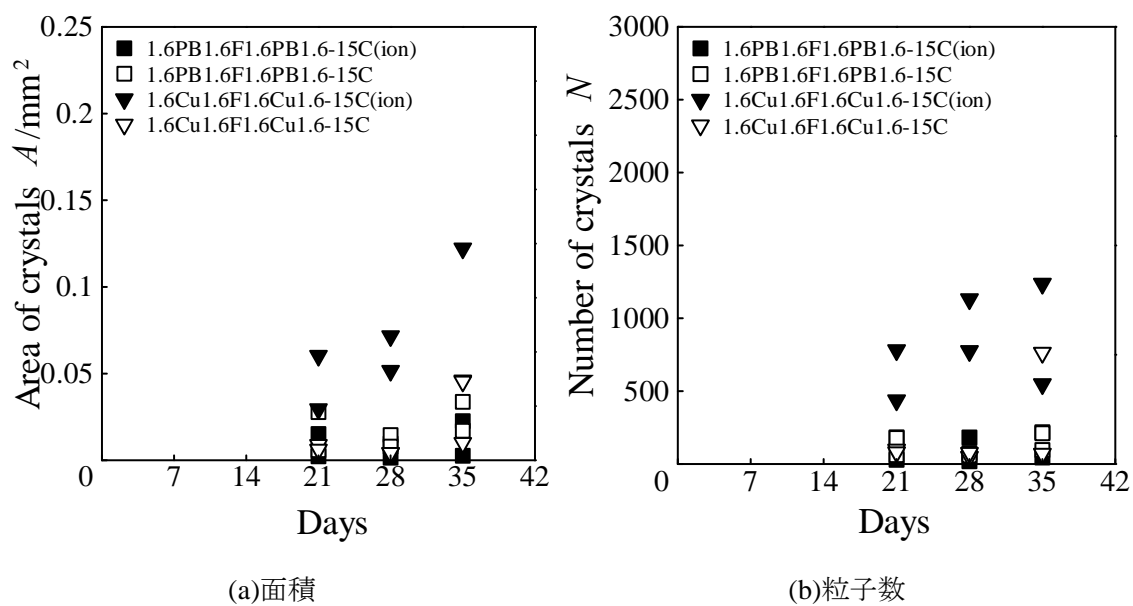


図 3.21 粒子面積および粒子数 (2回目)

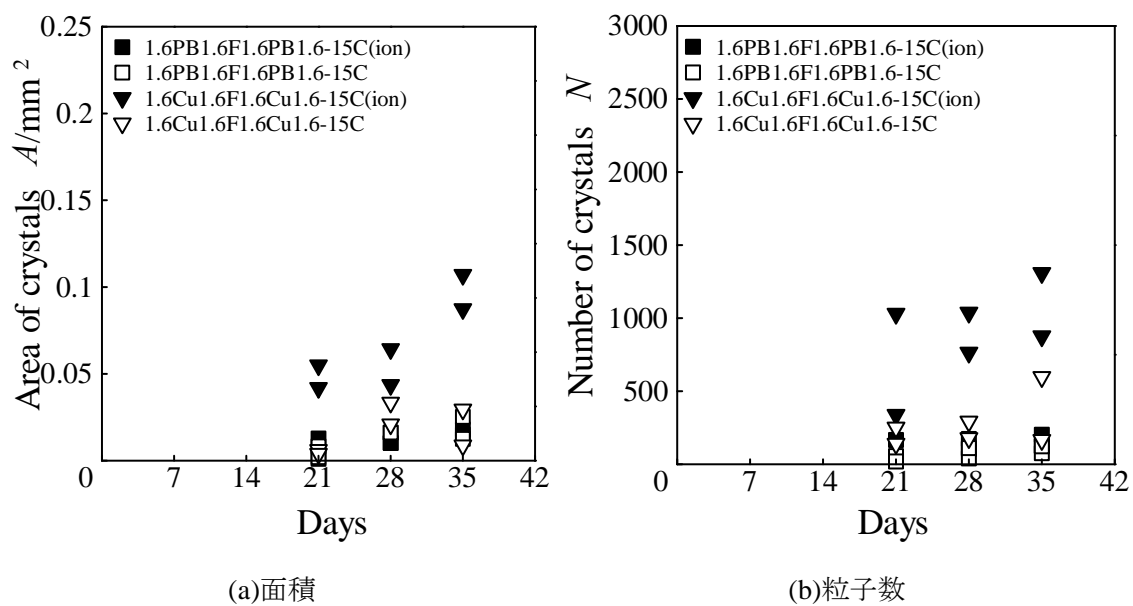


図 3.22 粒子面積および粒子数 (3 回目)

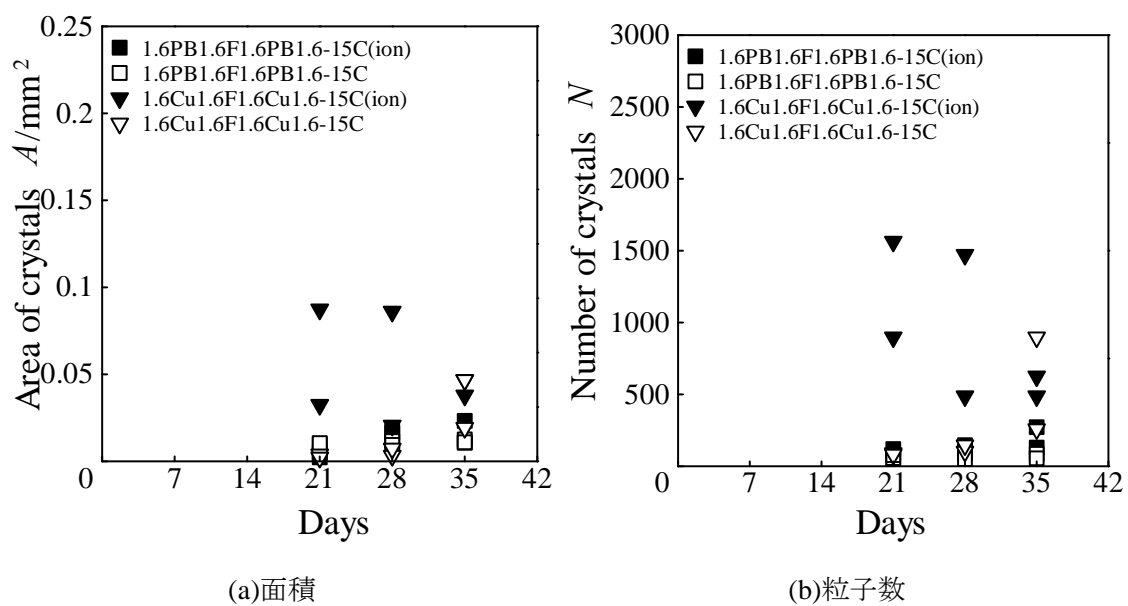
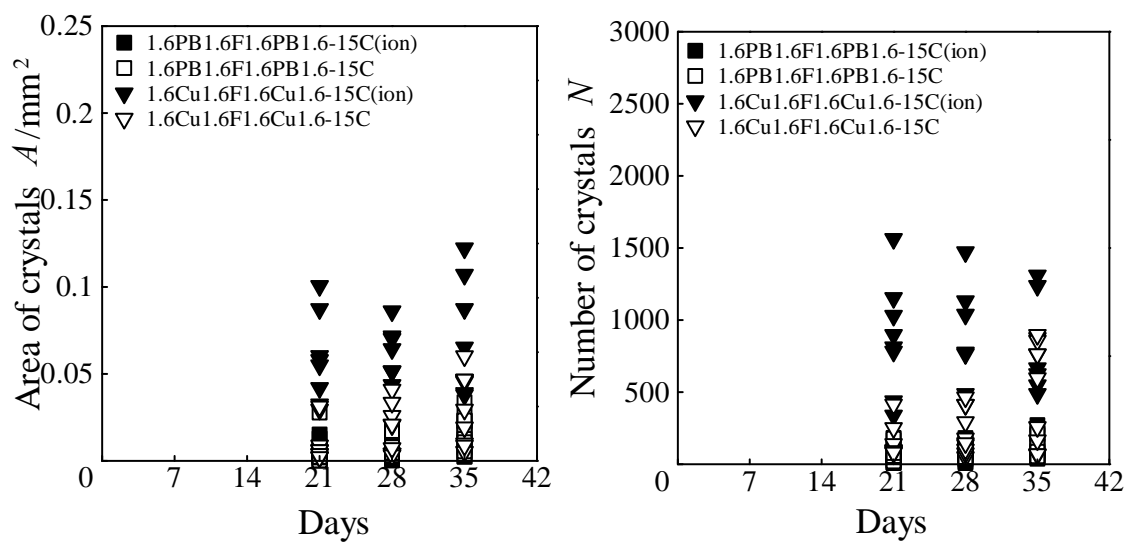


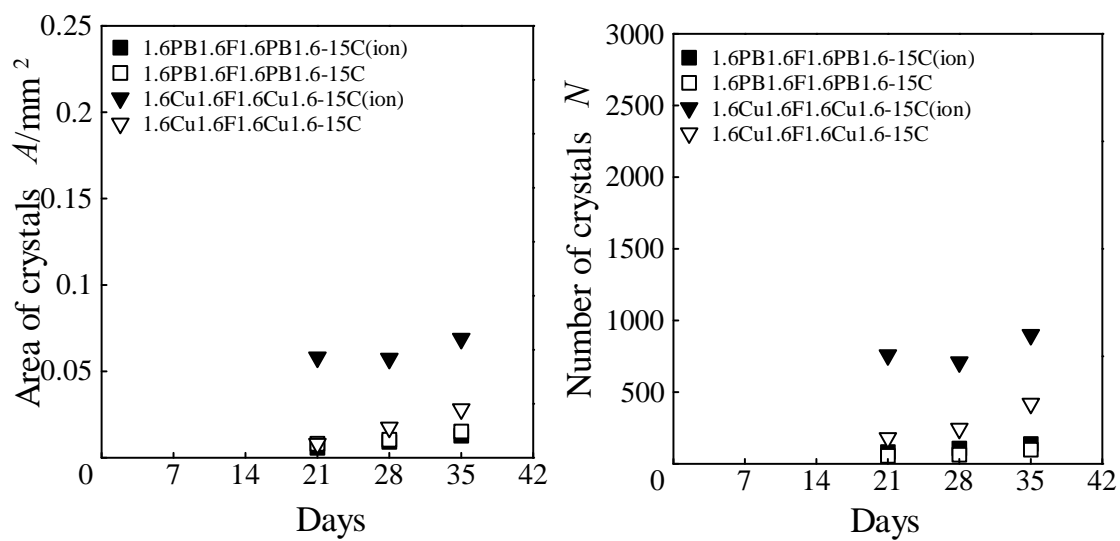
図 3.23 粒子面積および粒子数 (4 回目)



(a)面積

(b)粒子数

図 3.24 粒子面積および粒子数 (4 回分まとめ)



(a)面積

(b)粒子数

図 3.25 粒子面積および粒子数 (平均)

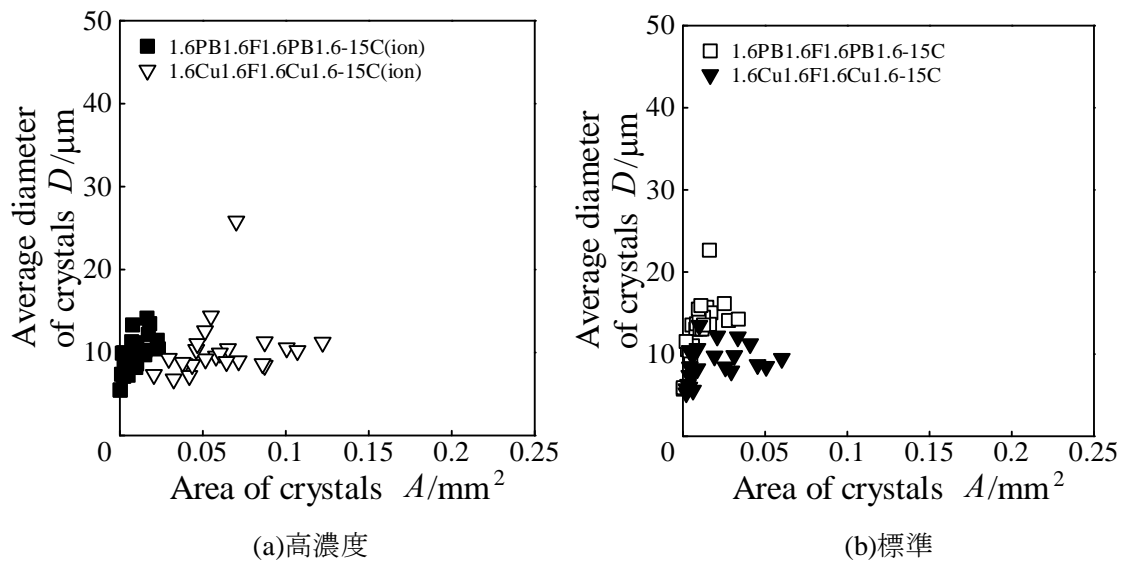


図 3.26 平均粒子直径

3.3.2 フィルタ側表面粗さ $Rz=0.05 \mu m$ の場合

3.3.2.1 実験条件

3.3.1 ではりん青銅の析出が少なく、高濃度と標準との差がよくわからなかった。そこで析出量を増やすため、フィルタ側の表面粗さを $Rz=0.05 \mu m$ にして同様の実験を行った。実験条件は表 3.4 に示す。

3.3.2.2 実験結果および考察

試験後の試験片写真を図 3.27~3.30 に示す。全ての写真から基板上に析出した粒子が確認できる。条件による違いは確認できない。

図 3.31 に 1 回目の試験で測定した粒子面積と粒子数を示す。フィルタ側の表面粗さを $Rz=0.05 \mu m$ にしたことで、フィルタ側の表面粗さが $Rz=1.6 \mu m$ の場合より全体的に析出量が増えた。無酸素銅は高濃度の方が標準より粒子面積は大きい、粒子数は同程度だった。りん青銅は高濃度と標準の差は見られない。

図 3.32 に 2 回目の試験で測定した粒子面積と粒子数を示す。無酸素銅は粒子面積と粒子数ともに高濃度の方が標準より多い。りん青銅は高濃度と標準の差は見られない。

図 3.33 に 3 回目の試験で測定した粒子面積と粒子数を示す。無酸素銅は粒子面積と粒子数ともに高濃度の方が標準より多い。りん青銅は 5 週目の高濃度にばらつきがあるが、高濃度と標準の差は見られない。

図 3.34 に 4 回目の試験で測定した粒子面積と粒子数を示す。無酸素銅は粒子面積と粒子数ともに高濃度の方が標準より多い。りん青銅は 5 週目の高濃度の析出が標準よりやや少ないが、他は高濃度と標準の差は見られない。

図 3.35 に試験 4 回分の粒子面積と粒子数を示す。無酸素銅は粒子面積と粒子数ともに高濃度の方が標準より多い。りん青銅は高濃度と標準の差は見られない。

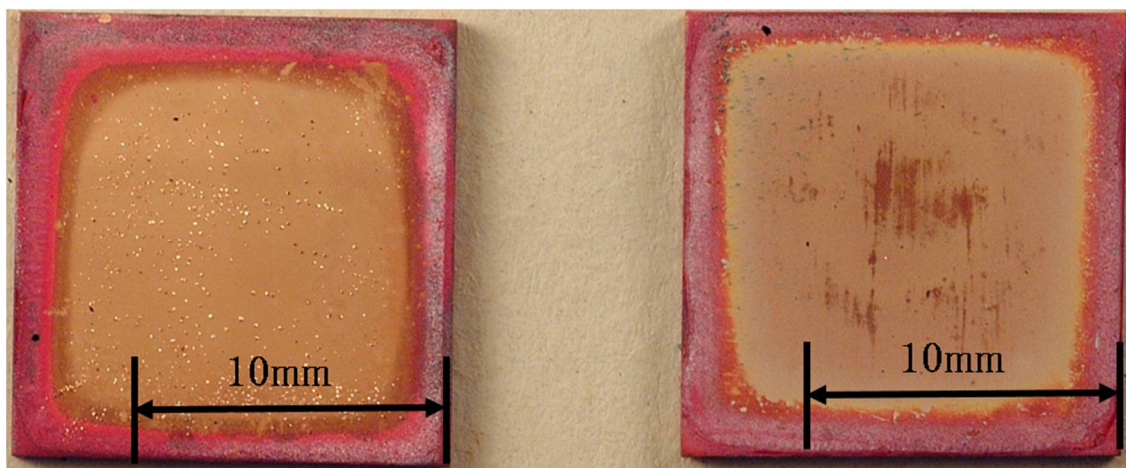
図 3.36 に試験 4 回分を平均した粒子面積と粒子数を示す。無酸素銅は粒子面積と粒子数ともに高濃度の方が標準より多い。りん青銅は高濃度と標準の差は見られない。

図 3.37 に析出粒子の析出面積と平均粒子直径の関係を示す。りん青銅と無酸素銅を標準と高濃度で比較すると、(a)と(b)において同程度の面積で比較するとどちらもりん青銅の方が無酸素銅よりも上方にプロットされている。海水の銅濃度によらず、りん青銅では一つの粒子が大きいものが析出しており、無酸素銅では細かな粒子が多数析出していることがわかる。(c)と(d)から高濃度による平均粒子直径への影響がないことがわかる。

以上より、無酸素銅はフィルタ側の表面粗さを $Rz=0.05 \mu m$ にした場合でも銅イオン高濃度海水によって MBD が促進されるが、りん青銅では MBD の促進効果が確認できなかった。

表 3.4 銅イオン濃度の影響（フィルタ側表面粗さ $Rz=0.05 \mu m$ の場合）の試験条件

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)					
1.6PB0.05F 0.05PB1.6 -15C(ion)	有菌 銅イオン 高濃度海 水	タグボッ クス内	研磨面 $Rz=1.6$ μm	研磨面 $Rz=0.05$ μm	1 枚	25.1~ 28.6°C	5 日	23.3~28.7°C	3~5 週間
			研磨面 $Rz=0.05$ μm	研磨面 $Rz=1.6$ μm					
1.6PB0.05F 0.05PB1.6 -15C	有菌 海水	タグボッ クス内	研磨面 $Rz=1.6$ μm	研磨面 $Rz=0.05$ μm	1 枚	25.1~ 28.6°C	5 日	23.3~28.7°C	3~5 週間
			研磨面 $Rz=0.05$ μm	研磨面 $Rz=1.6$ μm					
1.6Cu0.05F 0.05Cu1.6 -15C(ion)	有菌 銅イオン 高濃度海 水	タグボッ クス内	研磨面 $Rz=1.6$ μm	研磨面 $Rz=0.05$ μm	1 枚	25.1~ 28.6°C	5 日	23.3~28.7°C	3~5 週間
			研磨面 $Rz=0.05$ μm	研磨面 $Rz=1.6$ μm					
1.6Cu0.05F 0.05Cu1.6 -15C	有菌 海水	タグボッ クス内	研磨面 $Rz=1.6$ μm	研磨面 $Rz=0.05$ μm	1 枚	25.1~ 28.6°C	5 日	23.3~28.7°C	3~5 週間
			研磨面 $Rz=0.05$ μm	研磨面 $Rz=1.6$ μm					

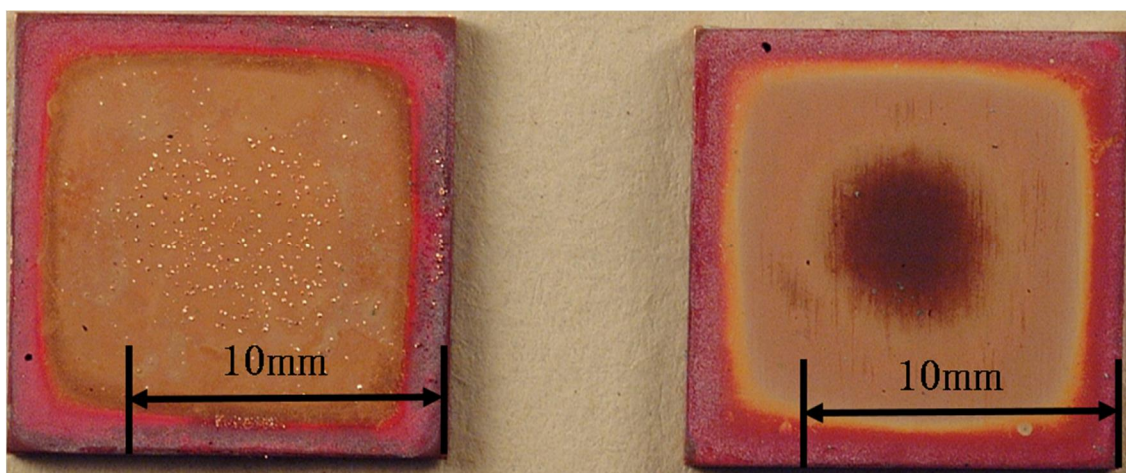


(a) 基板

(b) マスク板

図 3.27 試験後の試験片写真

(銅イオン濃度の影響 (フィルタ側表面粗さ $Rz=0.05 \mu\text{m}$ の場合), りん青銅, 高濃度, 試験期間 35 日)

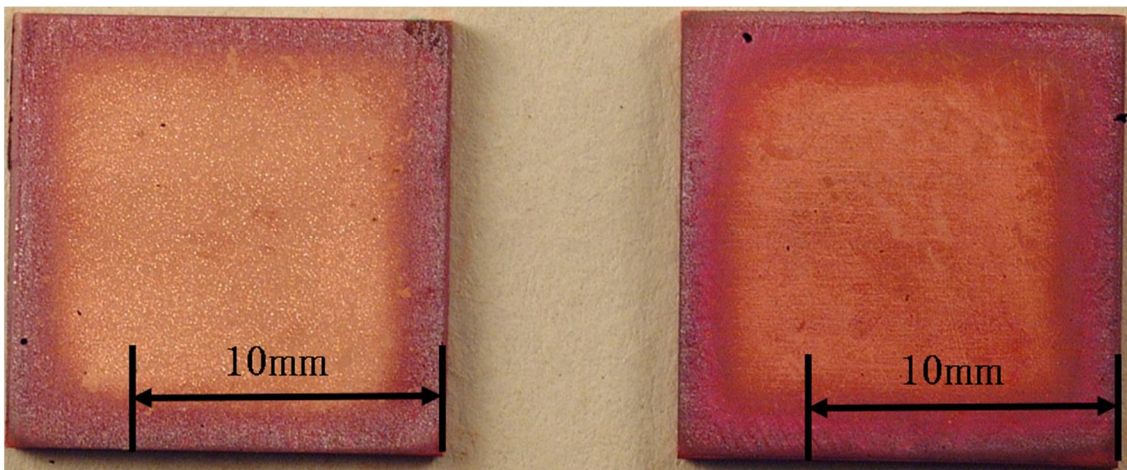


(a) 基板

(b) マスク板

図 3.28 試験後の試験片写真

(銅イオン濃度の影響 (フィルタ側表面粗さ $Rz=0.05 \mu\text{m}$ の場合), りん青銅, 標準, 試験期間 35 日)

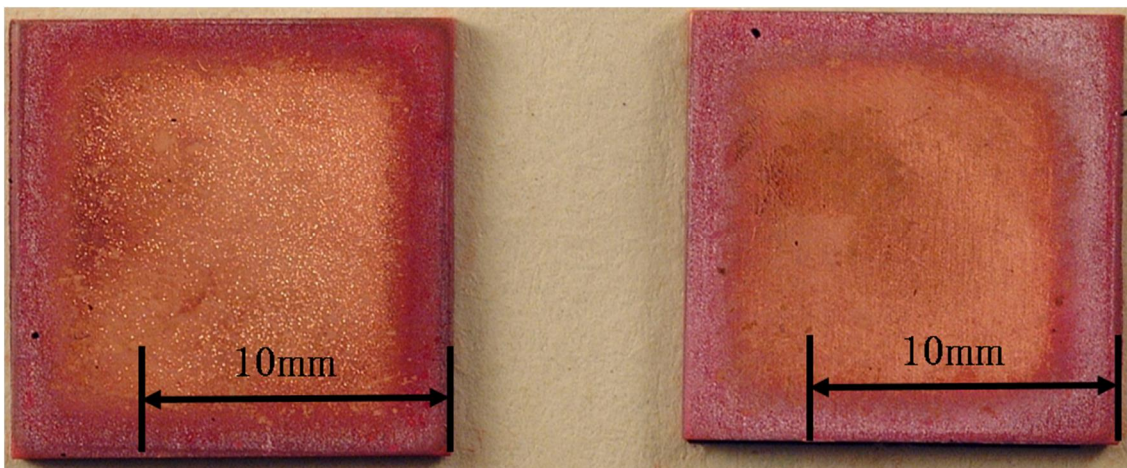


(a) 基板

(b) マスク板

図 3.29 試験後の試験片写真

(銅イオン濃度の影響 (フィルタ側表面粗さ $Rz=0.05 \mu\text{m}$ の場合), 無酸素銅, 高濃度, 試験期間 35 日)



(a) 基板

(b) マスク板

図 3.30 試験後の試験片写真

(銅イオン濃度の影響 (フィルタ側表面粗さ $Rz=0.05 \mu\text{m}$ の場合), 無酸素銅, 標準, 試験期間 35 日)

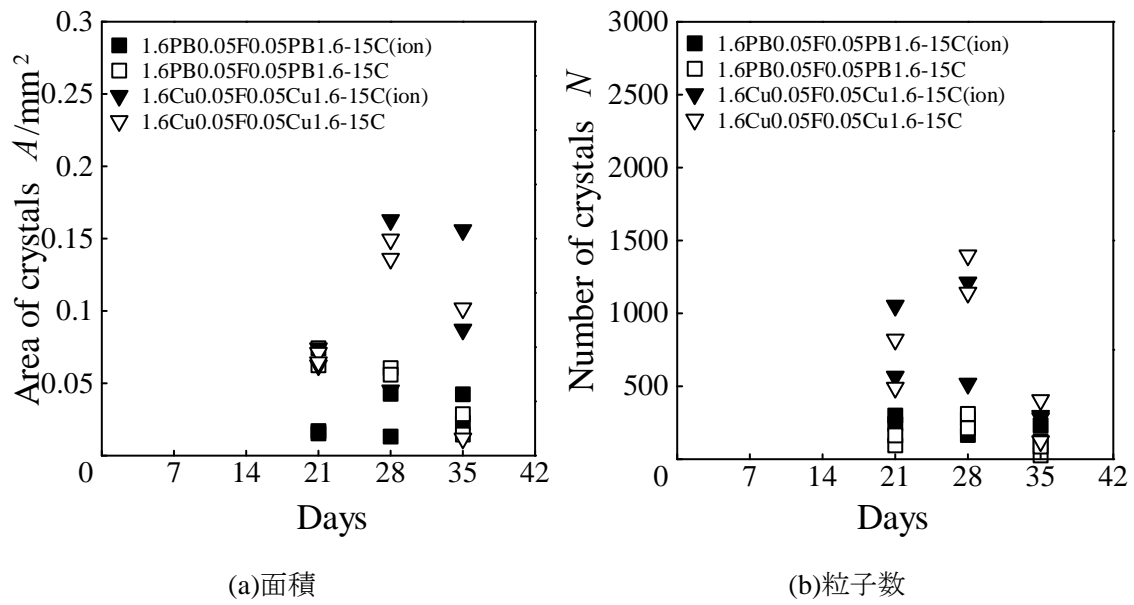


図 3.31 粒子面積および粒子数 (1回目)

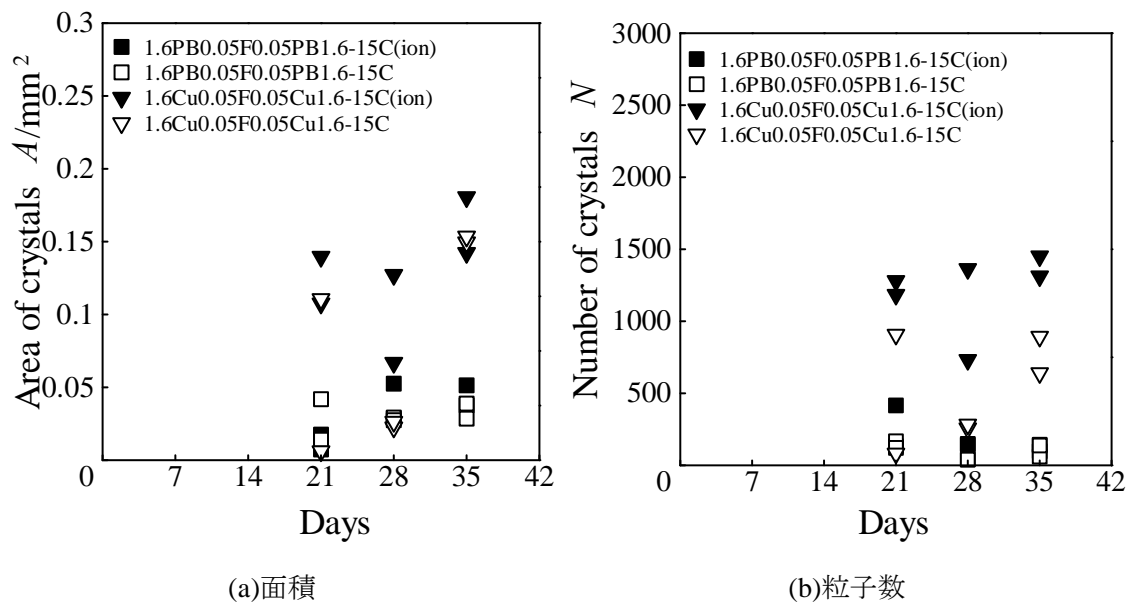


図 3.32 粒子面積および粒子数 (2回目)

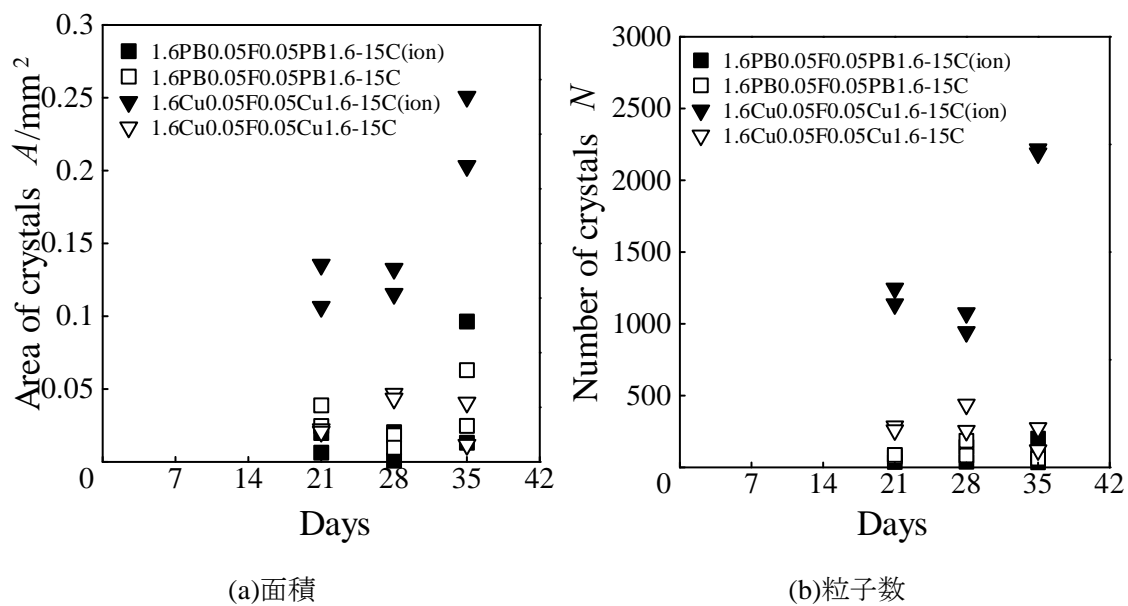


図 3.33 粒子面積および粒子数 (3 回目)

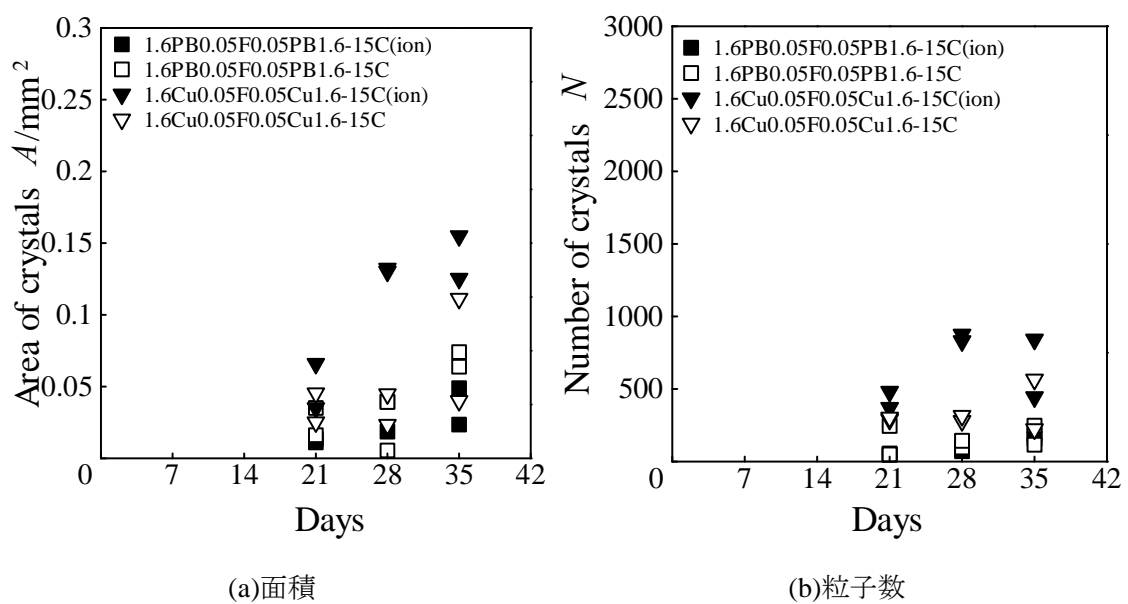


図 3.34 粒子面積および粒子数 (4 回目)

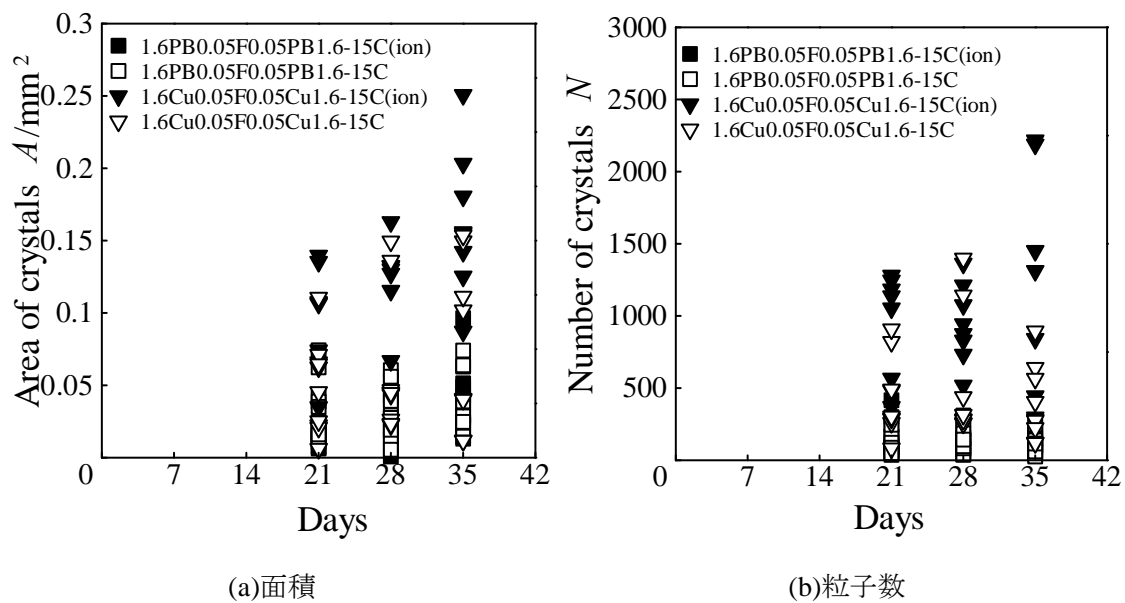


図 3.35 粒子面積および粒子数 (4 回分まとめ)

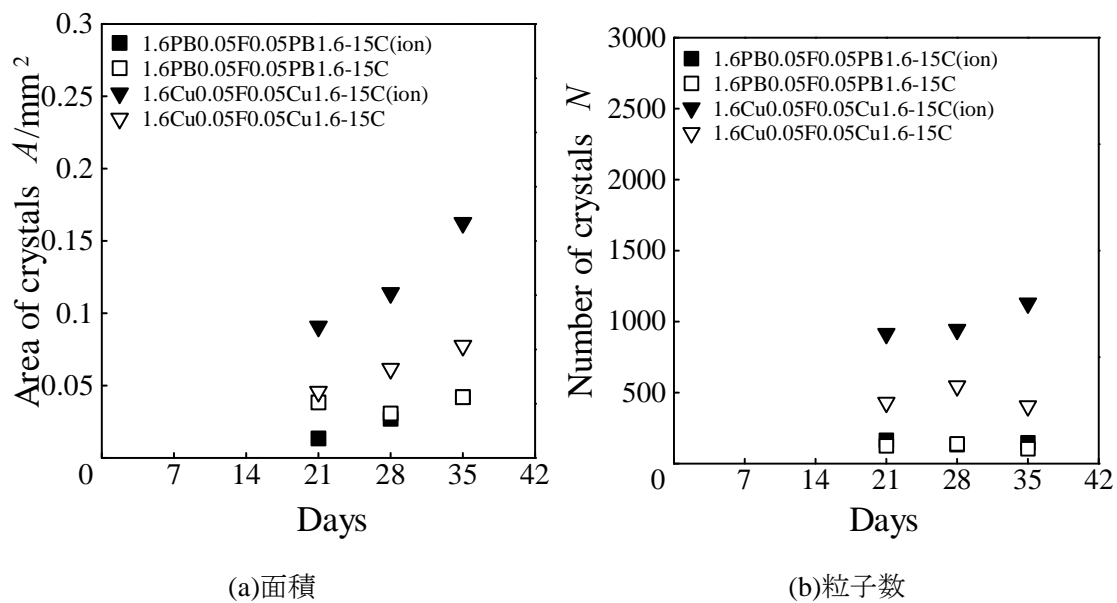


図 3.36 粒子面積および粒子 (平均)

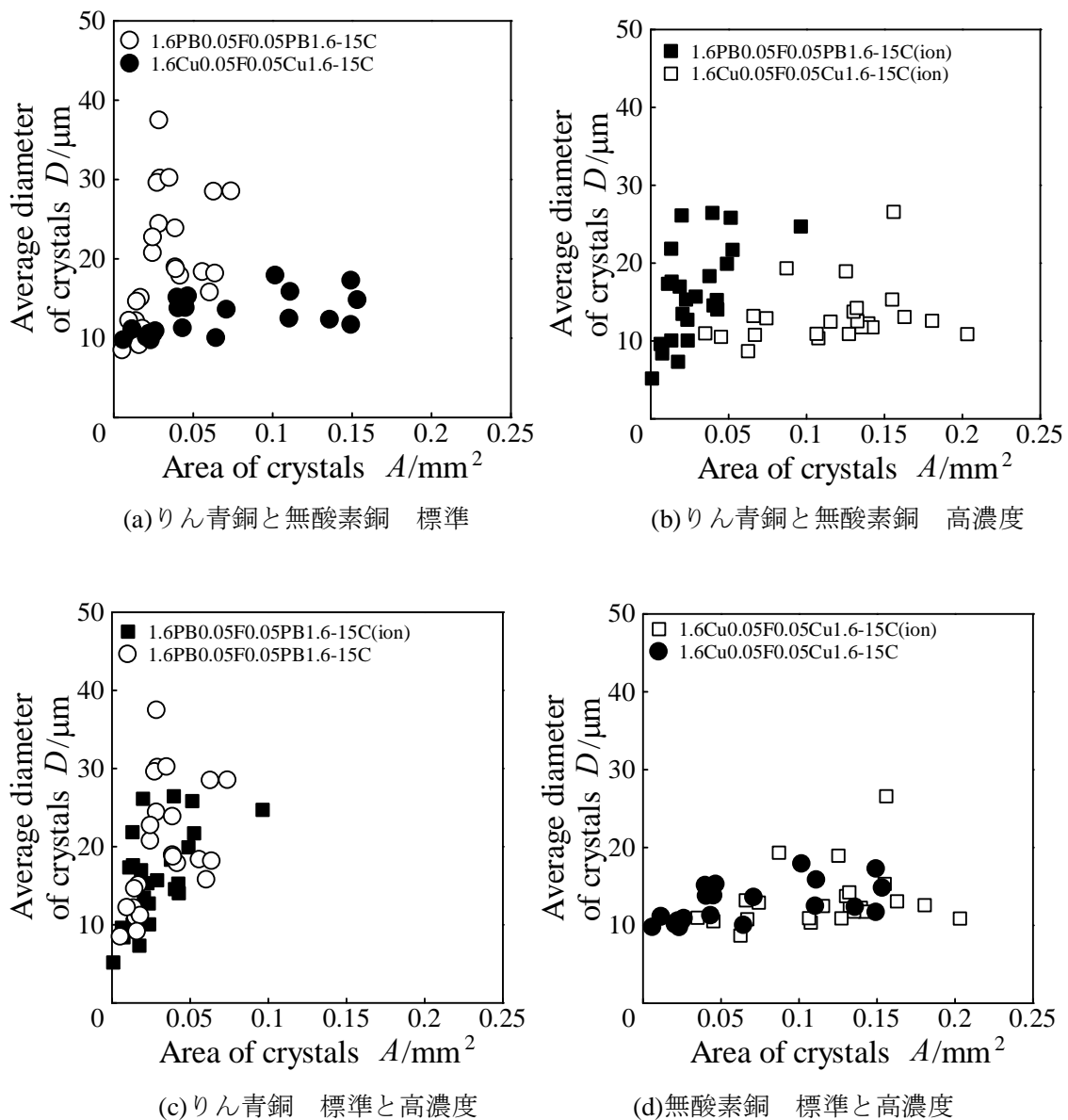


図 3.37 平均粒子直径

3.4 マスク板の表面粗さの影響, 銅イオン高濃度海水

3.4.1 実験条件

3.2 よりフィルタ側の表面粗さを $Rz=0.05 \mu\text{m}$ にすることで析出量が増えることが確認された。そこで今回は、銅イオン濃度を高めた海水を使用して、無酸素銅とりん青銅でマスク板両面の表面粗さを $Rz=0.05 \mu\text{m}$ にしたものと、無酸素銅でフィルタ側の表面粗さを $Rz=0.05 \mu\text{m}$ にしたものととの比較を行った。実験条件は表 3.5 に示す。

3.4.2 実験結果および考察

マスク板両面の表面粗さを $Rz=0.05 \mu\text{m}$ にした試験後の試験片写真を図 3.38~3.39 に示

す。フィルタ側の表面粗さを $Rz=0.05 \mu m$ にした試験後の試験片写真を図 3.40 に示す。全ての写真から基板上に析出した粒子が確認できる。条件による違いは確認できない。

図 3.41 に 1 回目の試験で測定した粒子面積と粒子数を示す。粒子面積は無酸素銅のフィルタ側とマスク板両面は同程度の傾向があるが、5 週目ではフィルタ側の方がマスク板両面より大きい。マスク板両面のりん青銅と無酸素銅で比較すると、無酸素銅の方が大きい傾向があるが、5 週目ではりん青銅の方が大きい。粒子数は無酸素銅のマスク板両面、無酸素銅のフィルタ側、りん青銅のマスク板両面の順に多い傾向がみられる。

図 3.42 に 2 回目の試験で測定した粒子面積と粒子数を示す。粒子面積は無酸素銅のフィルタ側とマスク板両面が 4 週目で同程度だが、他の週でばらつきが大きく違いはよくわからない。マスク板両面のりん青銅と無酸素銅で比較すると、無酸素銅の方が多い傾向が見られる。粒子数は 1 回目と同様の結果となっている。

図 3.43 に 3 回目の試験で測定した粒子面積と粒子数を示す。粒子面積は無酸素銅のフィルタ側にばらつきがあるが、無酸素銅のマスク板両面の方がやや多い。マスク板両面のりん青銅と無酸素銅で比較すると無酸素銅の方が多い。粒子数は 1, 2 回目と同様の結果となっている。

図 3.44 に 4 回目の試験で測定した粒子面積と粒子数を示す。粒子面積は無酸素銅のフィルタ側にばらつきがあるが、無酸素銅のマスク板両面よりフィルタ側の方がやや多い。マスク板両面のりん青銅と無酸素銅で比較すると無酸素銅の方が多い。粒子数は 1~3 回目と同様の結果となっている。

図 3.45 に試験 4 回分の粒子面積と粒子数を示す。無酸素銅のフィルタ側はばらつきが大きいが、粒子面積はおおむね無酸素銅のマスク板両面と同程度である。粒子数は無酸素銅のマスク板両面の方がフィルタ側よりやや多い。

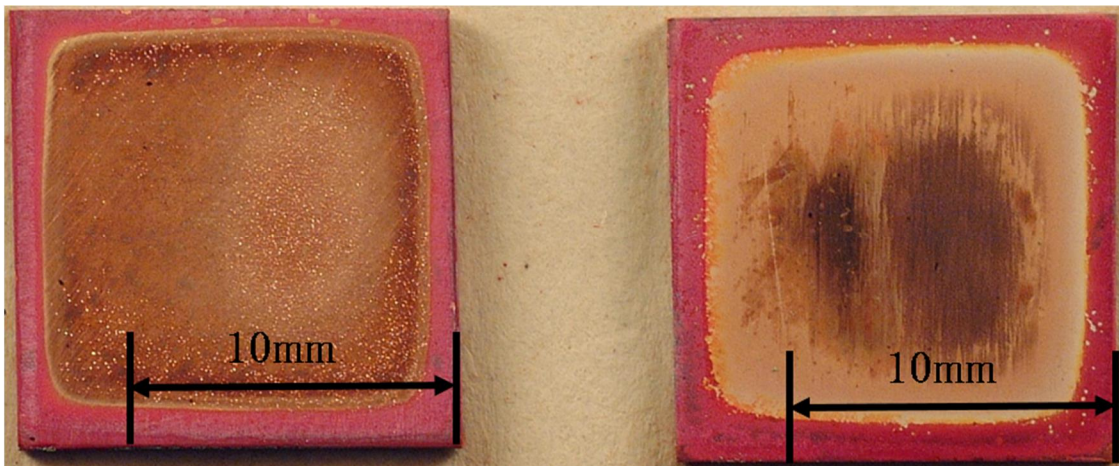
図 3.46 に試験 4 回分を平均した粒子面積と粒子数を示す。5 週目は無酸素銅のマスク板両面の析出面積が少なくなったが、無酸素銅のマスク板両面とフィルタ側は同程度の傾向がみられる。粒子数は無酸素銅のマスク板両面の方がフィルタ側より多い。

図 3.47 に析出粒子の析出面積と平均粒子直径の関係を示す。図 3.48 に同程度の析出面積における粒子面積の存在割合を示す。図 3.47(a)において、同程度の面積で比較するとフィルタ側の方がマスク板両面より粒子サイズがやや大きいように見えるが、図 3.48(a)~(c)から粒子サイズに違いがないことがわかる。図 3.47(b)は同程度の面積で比較するとりん青銅の方が無酸素銅より粒子サイズが大きく、図 3.48(d)と(e)からもりん青銅の方が粒子サイズが大きいことがわかり、今までの結果と同様の傾向だとわかる。

以上から、マスク板両面の表面粗さを $Rz=0.05 \mu m$ にしてもフィルタ側の表面粗さを $Rz=0.05 \mu m$ にした場合と析出量が変わらないことがわかった。マスク板の海水側と基板のフィルタ側の表面粗さは析出への影響に差がないと考えられる。

表 3.5 マスク板の表面粗さの影響，銅イオン高濃度海水の試験条件

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)					
0.05PB0.05F 1.6PB1.6 -15C(ion)	有菌 銅イオン 高濃度海 水	タグボッ クス内	研磨面 $Rz=0.05$ μm	研磨面 $Rz=1.6$ μm	1 枚	25.8～ 29.6℃	5 日	23.3～29.6℃	3～5 週間
			研磨面 $Rz=0.05$ μm	研磨面 $Rz=1.6$ μm					
0.05Cu0.05F 1.6Cu1.6 -15C(ion)	有菌 銅イオン 高濃度海 水	タグボッ クス内	研磨面 $Rz=0.05$ μm	研磨面 $Rz=1.6$ μm	1 枚	25.8～ 29.6℃	5 日	23.3～29.6℃	3～5 週間
			研磨面 $Rz=0.05$ μm	研磨面 $Rz=1.6$ μm					
1.6Cu0.05F 0.05Cu1.6 -15C(ion)	有菌 銅イオン 高濃度海 水	タグボッ クス内	研磨面 $Rz=1.6$ μm	研磨面 $Rz=0.05$ μm	1 枚	25.8～ 29.6℃	5 日	23.3～29.6℃	3～5 週間
			研磨面 $Rz=0.05$ μm	研磨面 $Rz=1.6$ μm					

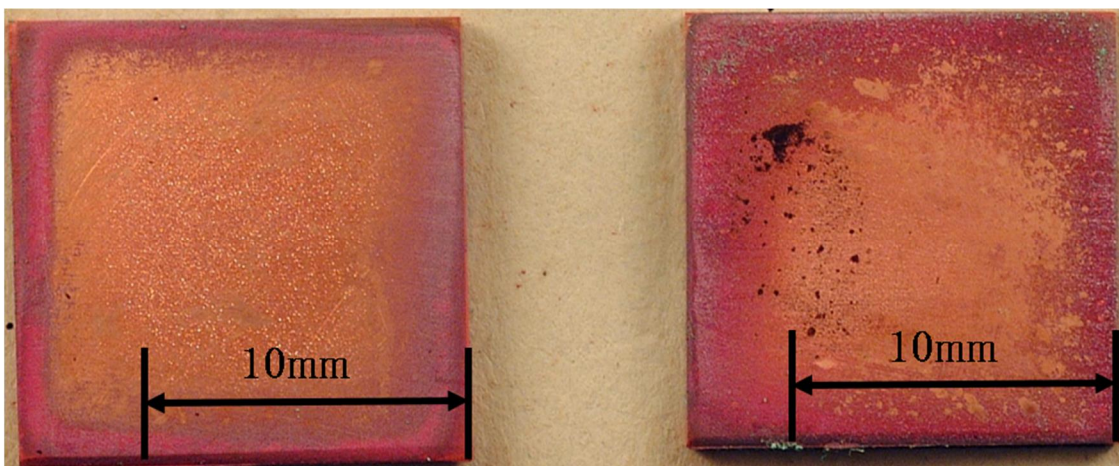


(a) 基板

(b) マスク板

図 3.38 試験後の試験片写真

(マスク板の表面粗さの影響, 銅イオン高濃度海水, りん青銅, マスク板両面 $0.05 \mu\text{m}$, 試験期間 35 日)



(a) 基板

(b) マスク板

図 3.39 試験後の試験片写真

(マスク板の表面粗さの影響, 銅イオン高濃度海水, 無酸素銅, マスク板両面 $0.05 \mu\text{m}$, 試験期間 35 日)

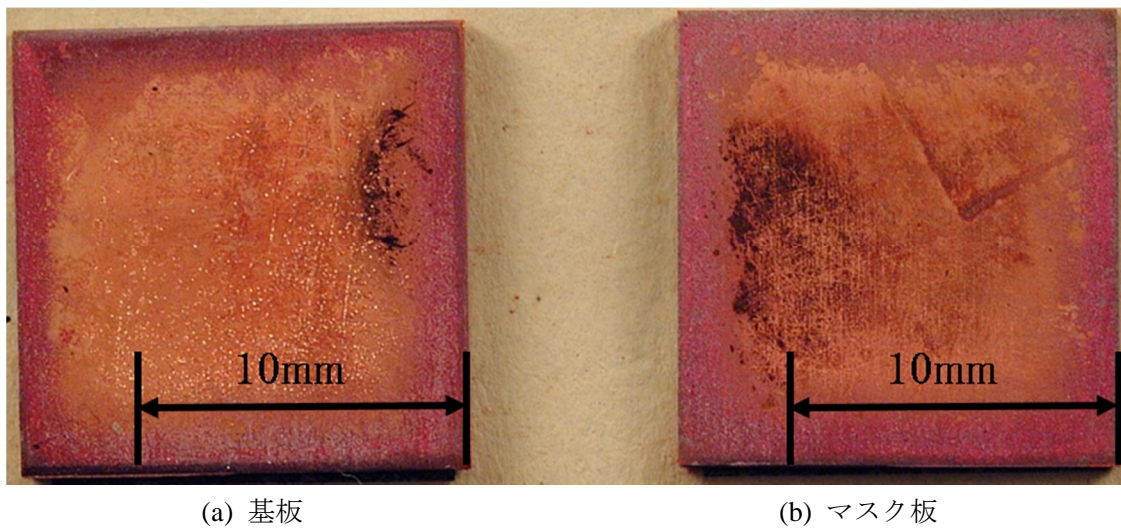


図 3.40 試験後の試験片写真

(マスク板の表面粗さの影響, 銅イオン高濃度海水, 無酸素銅, フィルタ側両面 $0.05 \mu\text{m}$, 試験期間 35 日)

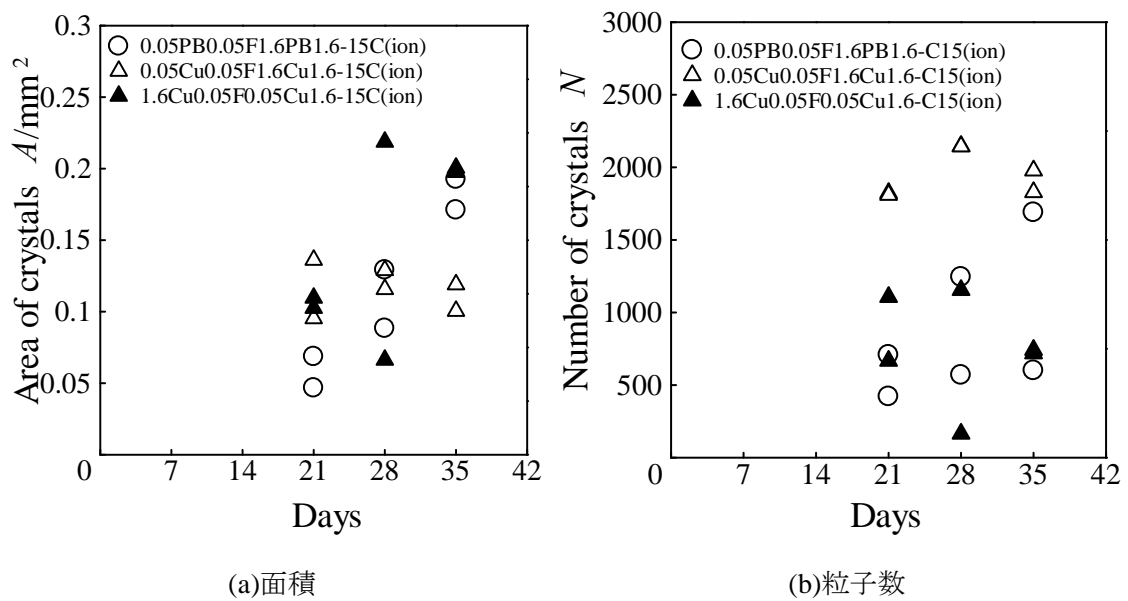


図 3.41 粒子面積および粒子数 (マスク板の表面粗さの影響, 銅イオン高濃度海水, 1 回目)

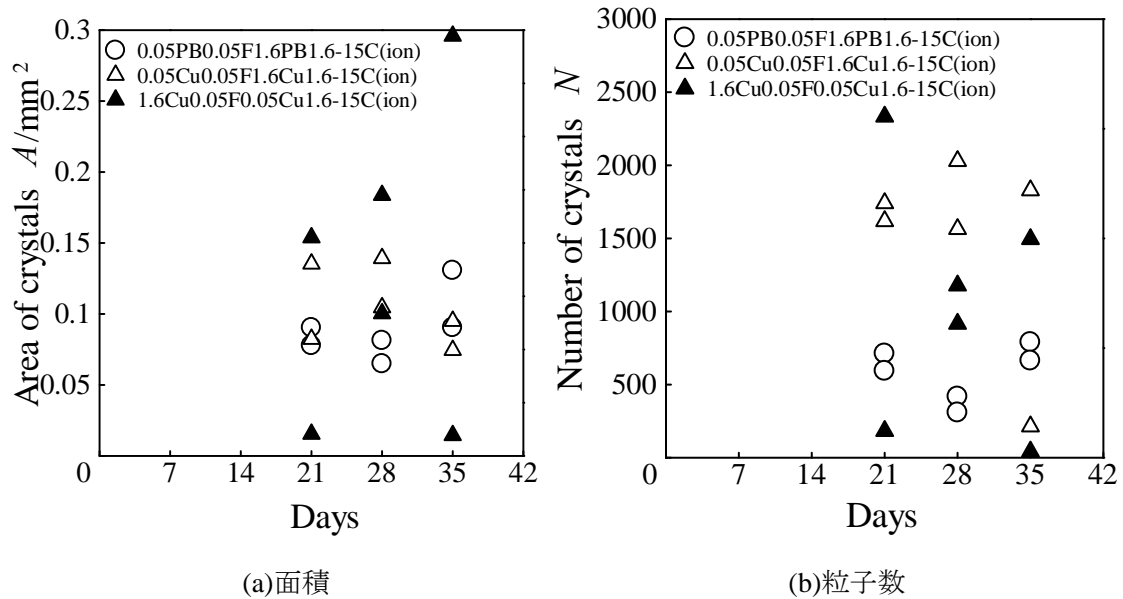


図 3.42 粒子面積および粒子数 (マスク板の表面粗さの影響, 銅イオン高濃度海水, 2 回目)

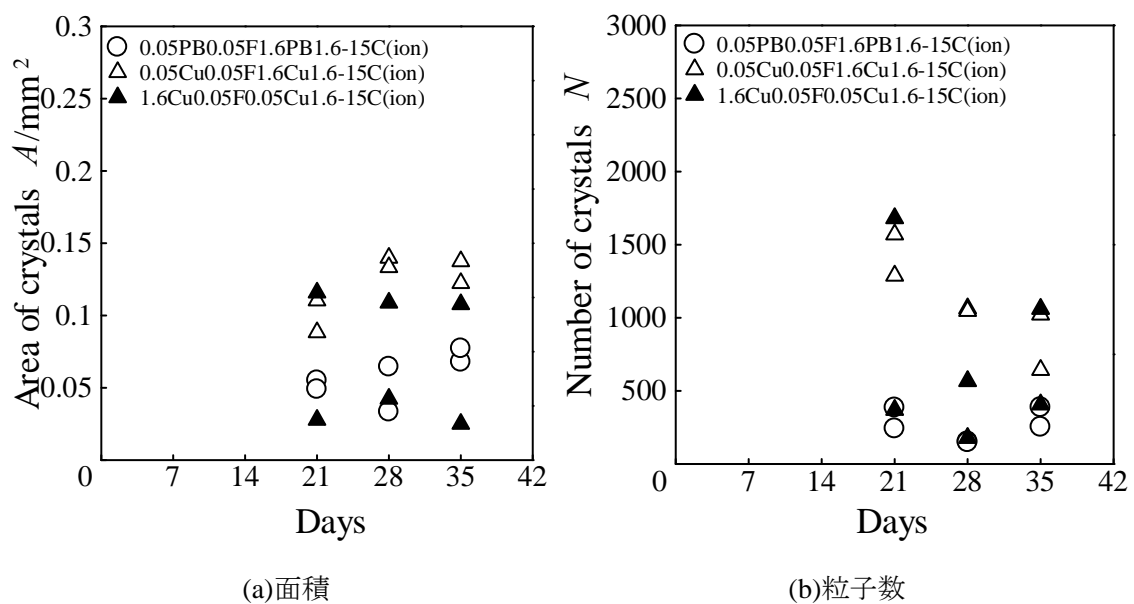
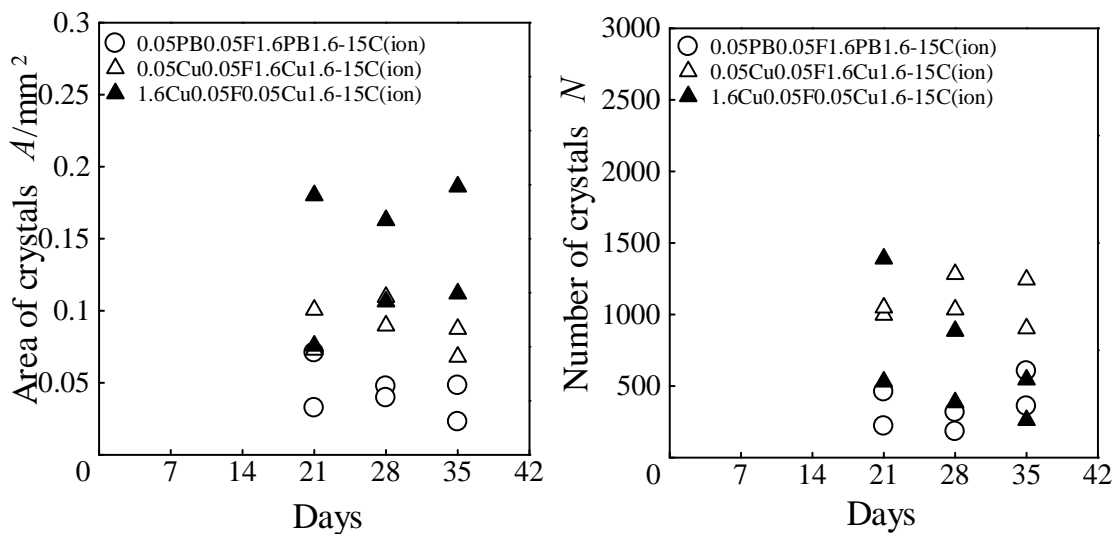


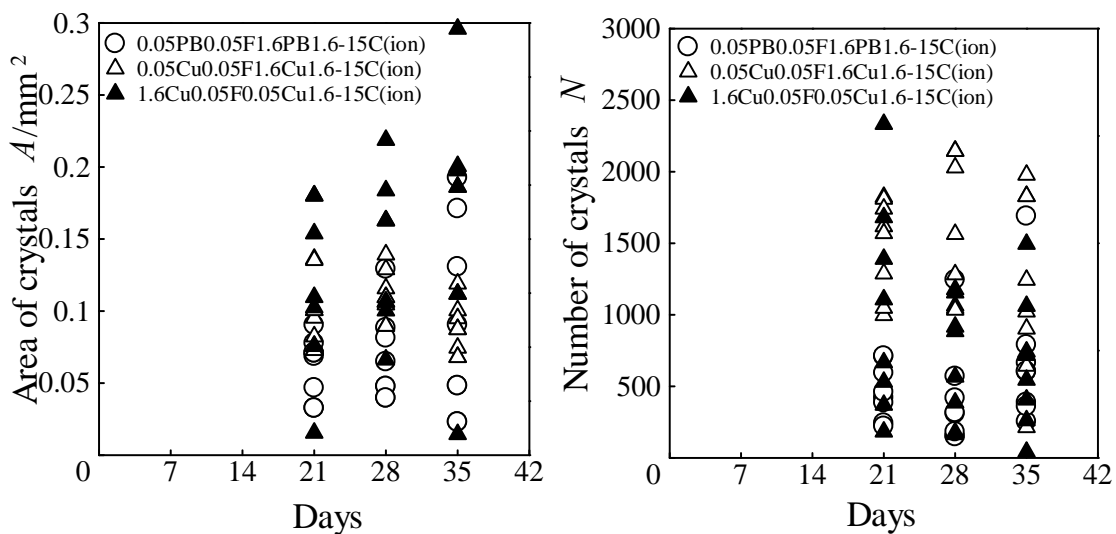
図 3.43 粒子面積および粒子数 (マスク板の表面粗さの影響, 銅イオン高濃度海水, 3 回目)



(a)面積

(b)粒子数

図 3.44 粒子面積および粒子数 (マスク板の表面粗さの影響, 銅イオン高濃度海水, 4 回目)



(a)面積

(b)粒子数

図 3.45 粒子面積および粒子数のまとめ (マスク板の表面粗さの影響, 銅イオン高濃度海水, 4 回分)

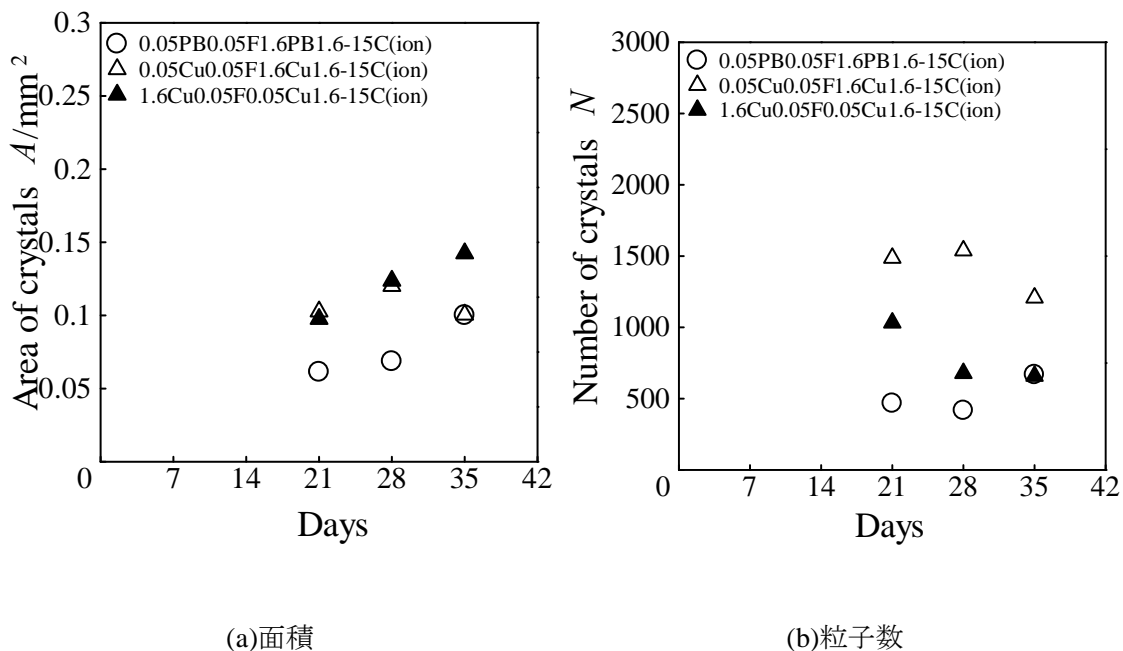


図 3.46 粒子面積および粒子数 (マスク板の表面粗さの影響, 銅イオン高濃度海水, 平均, 4 回分)

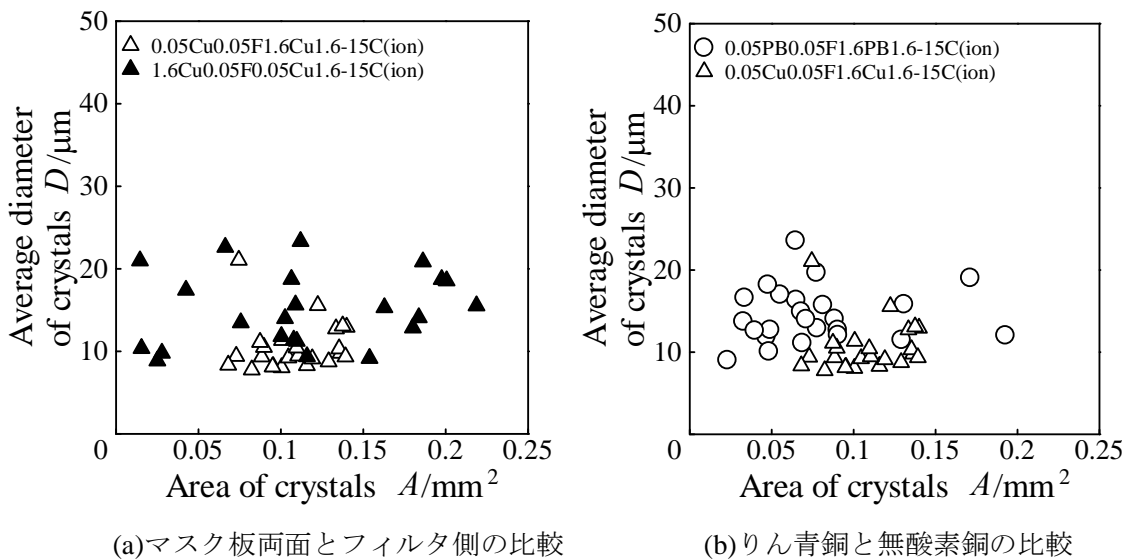
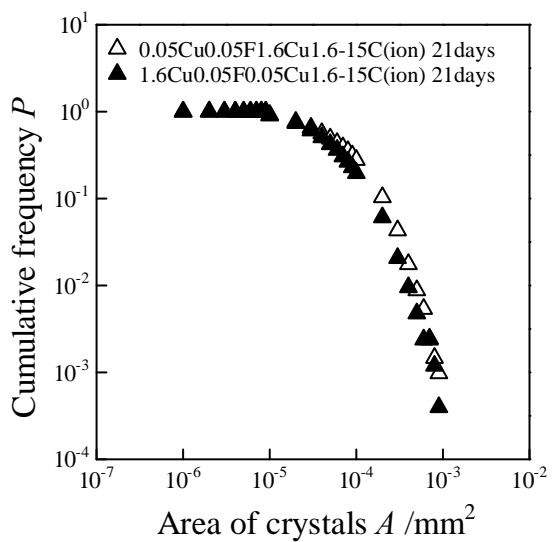
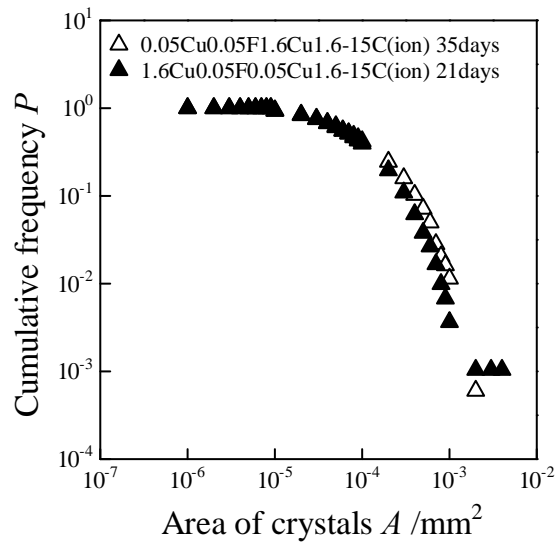
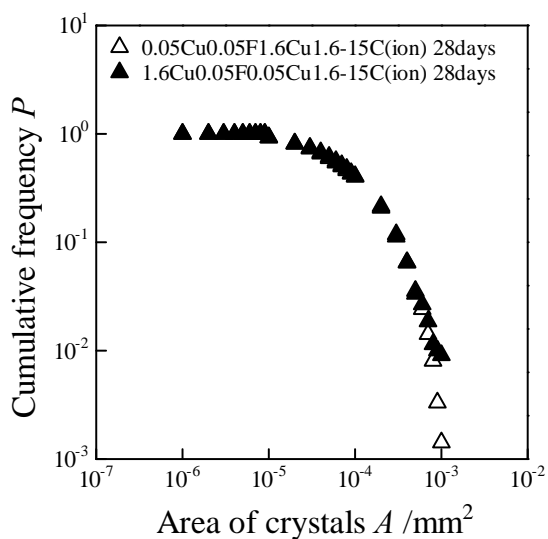
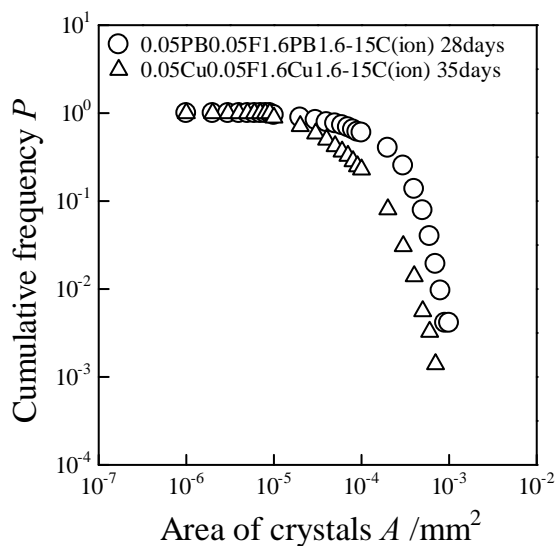


図 3.47 総面積と平均粒子直径 (マスク板の表面粗さの影響, 銅イオン高濃度海水)

(a) 総面積 0.08mm^2 (b) 総面積 0.12mm^2 (c) 総面積 0.14mm^2 (d) 総面積 0.07mm^2

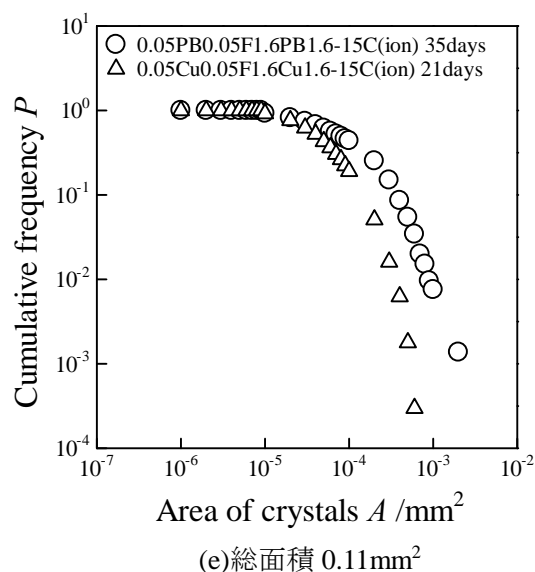


図 3.48 同程度の総面積における粒子面積の存在割合

3.5 材質の影響

3.5.1 異種金属同士の場合

3.5.1.1 実験条件

これまでは無酸素銅とりん青銅の析出の違いをそれぞれ同じもの同士で検討してきたが、今回はマスク板と基板の材質による働きの違いを検討するために、マスク板をりん青銅、基板を無酸素銅にしたものと、マスク板を無酸素銅、基板をりん青銅にしたもので実験を行った。実験条件は表 3.6 に示す。

3.5.1.2 実験結果および考察

試験後の試験片写真を図 3.49～3.51 に示す。全ての写真から基板上に析出した粒子が確認できる。銅板の中心付近は銅板の地肌、外周部の赤茶色の部分は酸化が進んでいる部分である。図 3.50 のマスク板がりん青銅、基板が無酸素銅と他の条件（図 3.49 と図 3.51）を比較すると、図 3.50 では外周部の赤茶色の範囲が他の条件よりも小さく、酸化している範囲が小さいことがわかる。

図 3.52 に 1 回目の試験で測定した粒子面積と粒子数を示す。析出面積および粒子数はマスク板がりん青銅、基板が無酸素銅の方が、マスク板が無酸素銅、基板がりん青銅より多い。

図 3.53 に 2 回目の試験で測定した粒子面積と粒子数を示す。同様の結果となった。

図 3.54 に 3 回目の試験で測定した粒子面積と粒子数を示す。同様の結果となった。

図 3.55 に 4 回目の試験で測定した粒子面積と粒子数を示す。今回のみ、マスク板と基板が無酸素銅同士でフィルタ側が $Rz=0.05 \mu\text{m}$ の条件を追加した。析出面積および粒子数は、マスク板がりん青銅、基板が無酸素銅の方が無酸素銅同士より多い。この結果から、

今までの条件で一番析出が多かった無酸素銅同士よりマスク板がりん青銅，基板が無酸素銅の方が析出が多い条件だと期待できる．また，マスク板がりん青銅，基板が無酸素銅の方が，マスク板が無酸素銅，基板がりん青銅より析出面積および粒子数が多い．

図 3.56 に試験 4 回分の粒子面積と粒子数を示す．析出面積および粒子数はマスク板がりん青銅，基板が無酸素銅の方が，マスク板が無酸素銅，基板がりん青銅より多い．銅粒子の析出に対してマスク板および基板はそれぞれの働きがあり，銅板の材質の影響を受けると考えられる．

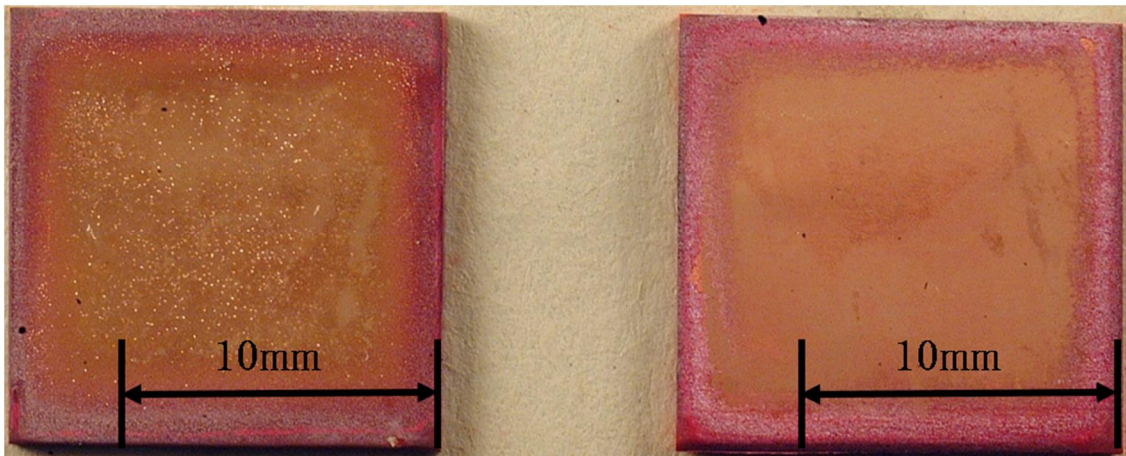
図 3.57 に試験 4 回分を平均した粒子面積と粒子数を示す．析出面積および粒子数は無酸素銅が基板の方が，りん青銅が基板より多い．

図 3.58 に析出粒子の析出面積と平均粒子直径の関係を示す．マスク板がりん青銅，基板が無酸素銅の方がマスク板が無酸素銅，基板がりん青銅より析出面積が大きく，同程度の析出面積がほとんどない．異種金属同士の粒子サイズへの影響はよくわからない．

以上の結果より，マスク板がりん青銅，基板が無酸素銅の方が，マスク板が無酸素銅，基板がりん青銅より析出量が多いことがわかった．銅粒子の析出に対してマスク板および基板はそれぞれの働きがあり，銅板の材質の影響を受けると考えられる．粒子サイズへの影響はよくわからなかった．

表 3.6 材質の影響（異種金属同士の場合）の試験条件

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)					
1.6Cu0.05F 0.05PB0.05 -15C	有菌 海水	タグボッ クス内	研磨面 $Rz=1.6$ μm	研磨面 $Rz=0.05$ μm	1 枚	25.1~ 28.6°C	5 日	23.3~28.7°C	3~5 週間
			研磨面 $Rz=0.05$ μm	研磨面 $Rz=1.6$ μm					
1.6PB0.05F 0.05Cu1.6 -15C	有菌 海水	タグボッ クス内	研磨面 $Rz=1.6$ μm	研磨面 $Rz=0.05$ μm	1 枚	25.1~ 28.6°C	5 日	23.3~28.7°C	3~5 週間
			研磨面 $Rz=0.05$ μm	研磨面 $Rz=1.6$ μm					
1.6Cu0.05F 0.05Cu1.6 -15C	有菌 海水	タグボッ クス内	研磨面 $Rz=1.6$ μm	研磨面 $Rz=0.05$ μm	1 枚	25.1~ 28.6°C	5 日	23.3~28.7°C	3~5 週間
			研磨面 $Rz=0.05$ μm	研磨面 $Rz=1.6$ μm					

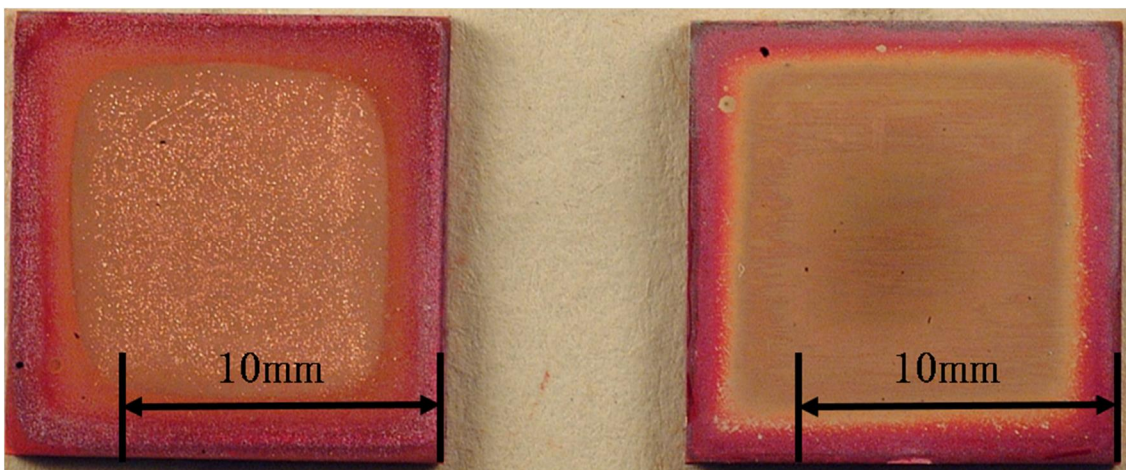


(a) 基板

(b) マスク板

図 3.49 試験後の試験片写真

(材質の影響 (異種金属同士の場合), 基板: りん青銅, マスク板: 無酸素銅, 試験期間 35 日)

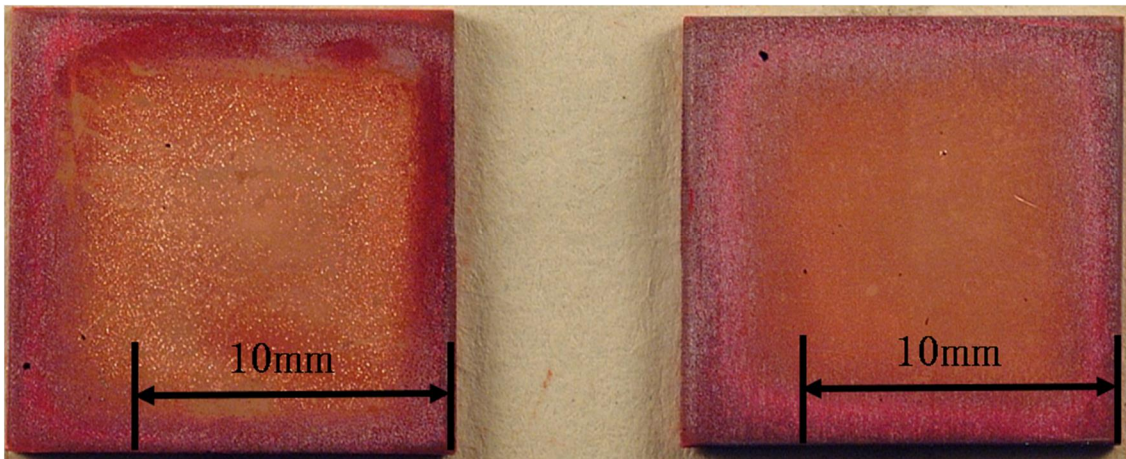


(a) 基板

(b) マスク板

図 3.50 試験後の試験片写真

(材質の影響 (異種金属同士の場合), 基板: 無酸素銅, マスク板: りん青銅, 試験期間 35 日)



(a) 基板

(b) マスク板

図 3.51 試験後の試験片写真

(材質の影響 (異種金属同士の場合), 基板: 無酸素銅, マスク板: 無酸素銅, 試験期間 35 日)

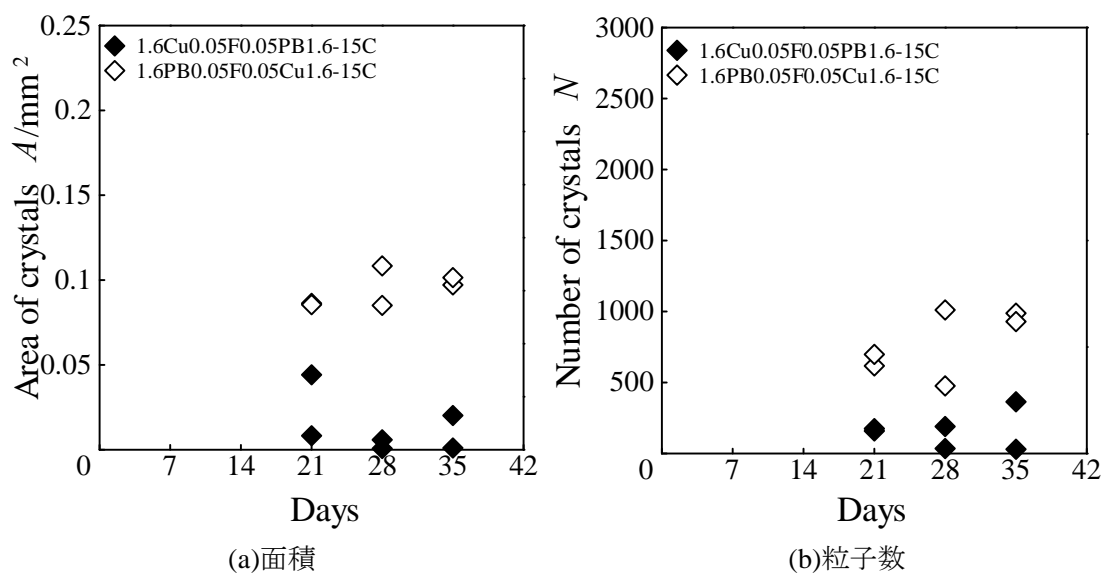
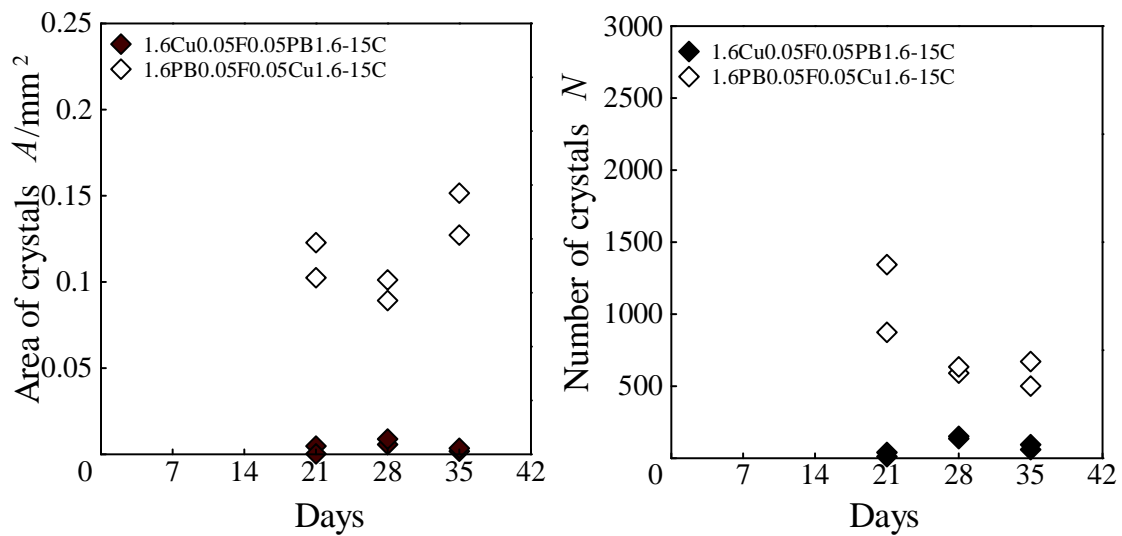


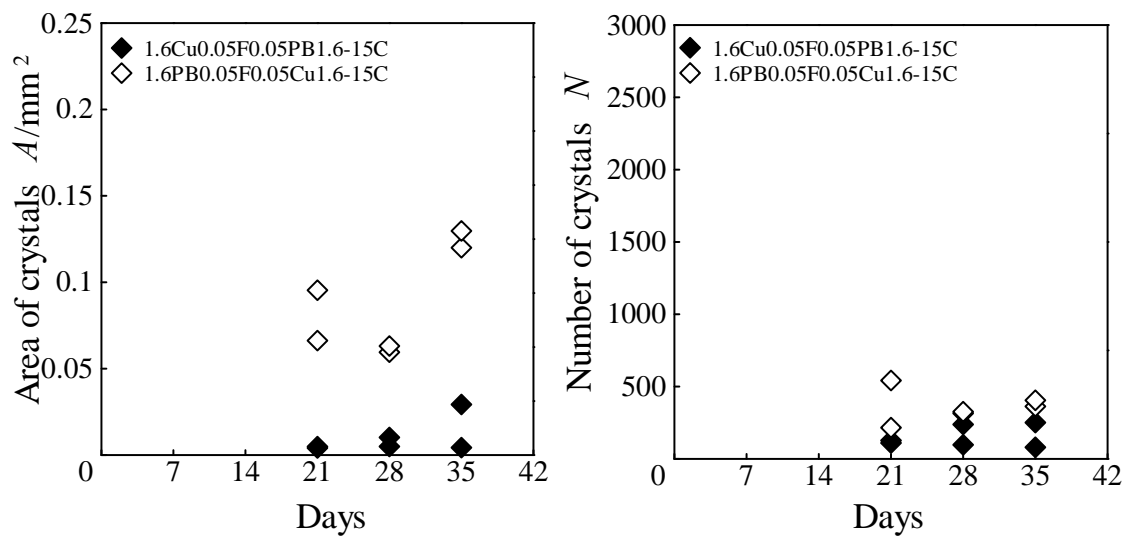
図 3.52 粒子面積および粒子数 (1 回目)



(a)面積

(b)粒子数

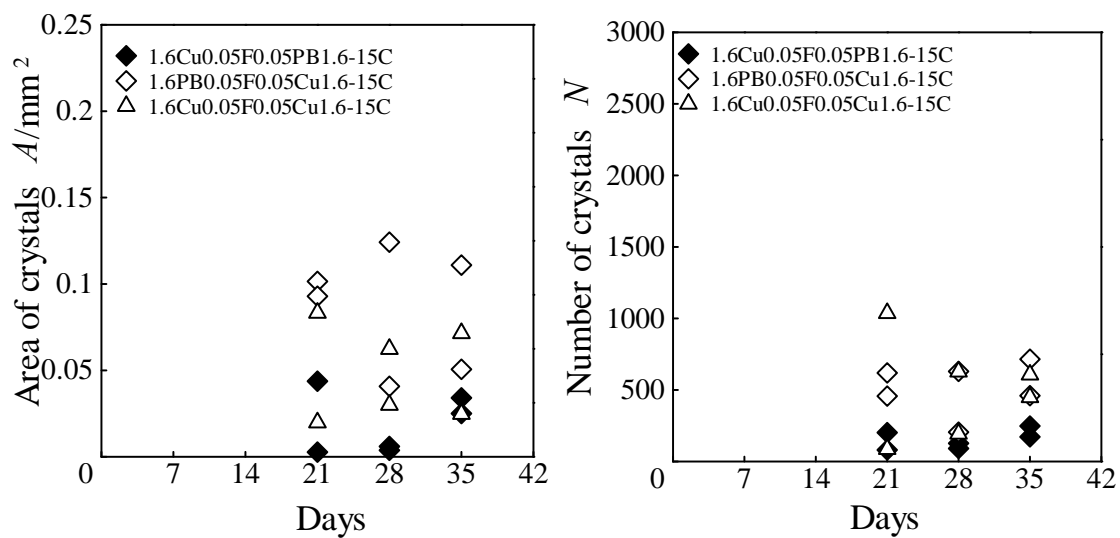
図 3.53 粒子面積および粒子数 (2回目)



(a)面積

(b)粒子数

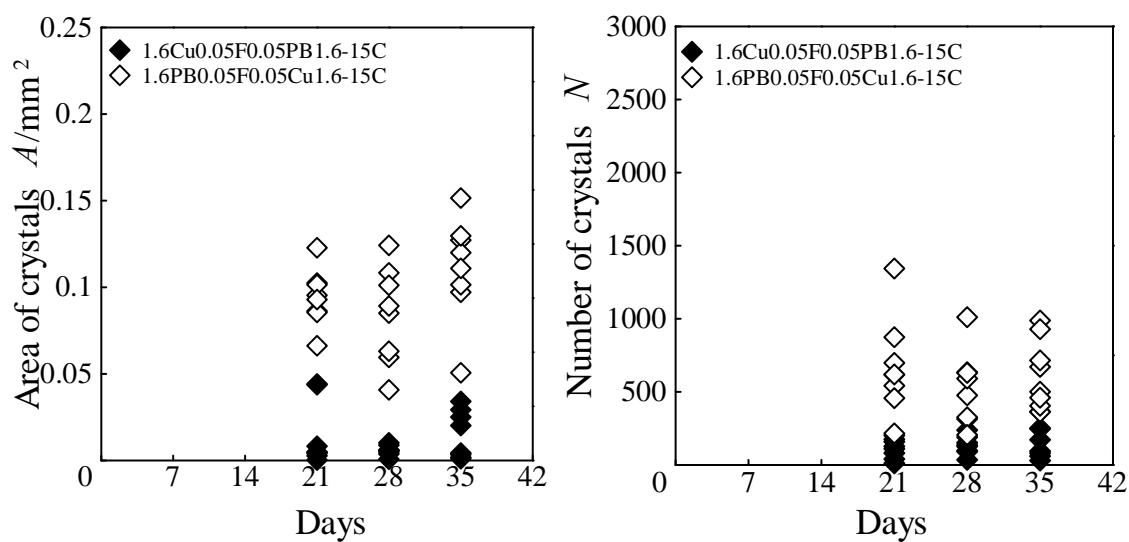
図 3.54 粒子面積および粒子数 (3回目)



(a)面積

(b)粒子数

図 3.55 粒子面積および粒子数 (4回目)



(a)面積

(b)粒子数

図 3.56 粒子面積および粒子数のまとめ (4回分)

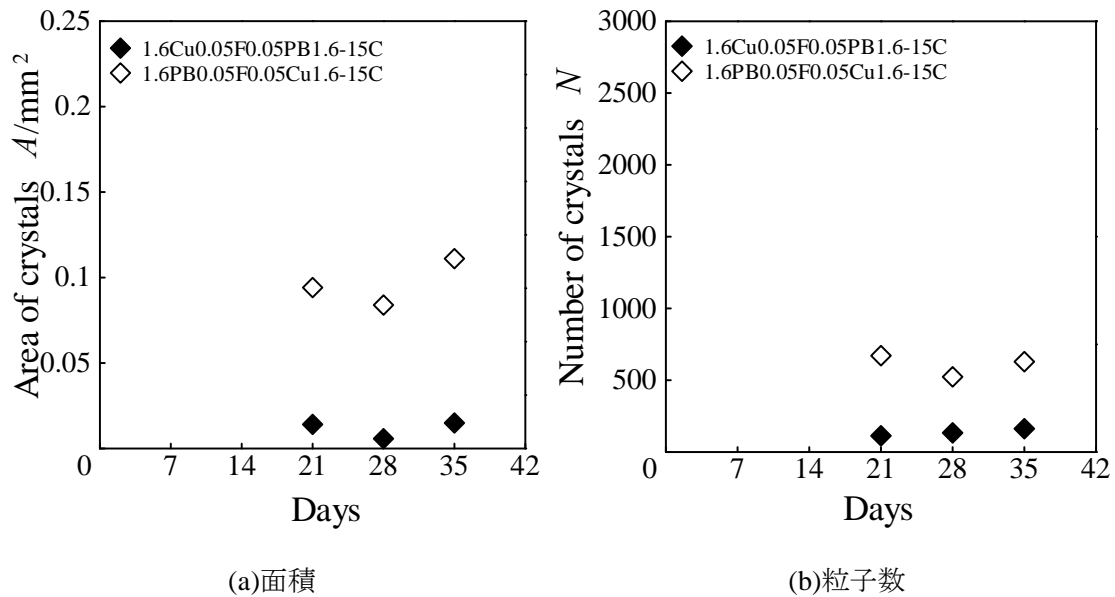
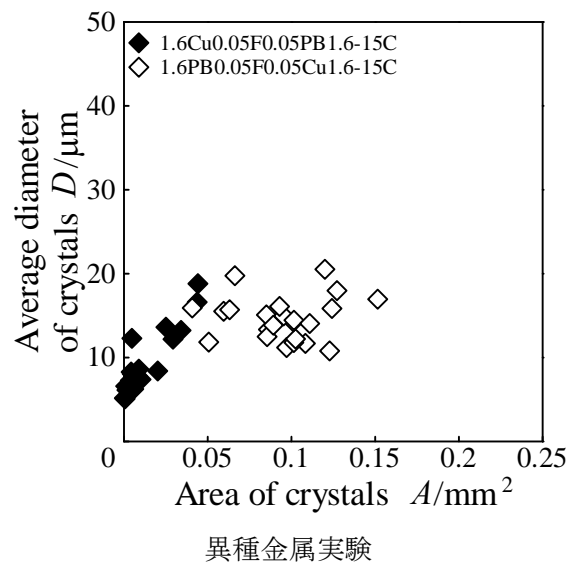


図 3.57 粒子面積および粒子数 (平均)



異種金属実験
図 3.58 平均粒子直径

3.5.2 マスク板異種金属の場合

3.5.2.1 実験条件

3.5.1 よりマスク板がりん青銅, 基板が無酸素銅の組み合わせが適していることがわかった. また 4 回目の実験で, マスク板がりん青銅, 基板が無酸素銅の方が, 無酸素銅同士より析出が多いことが期待できた. そこで, マスク板の材質はりん青銅と無酸素銅のどちらが適しているのか調べるために, マスク板がりん青銅, 基板が無酸素銅のものと, 無酸素銅同士で実験を行った. 表面粗さはフィルタ側を $Rz=0.05\mu\text{m}$ にした. 実験条件は表 3.7 に

示す。

3.5.2.2 実験結果および考察

試験後の試験片写真を図 3.59～3.60 に示す。全ての写真から基板上に析出した粒子が確認できる。図 3.59 と図 3.60 を比較すると、3.5.1 と同様に無酸素銅同士の方（図 3.60）は外周部の赤茶色の酸化している部分の色が濃く酸化している範囲が広い。したがってマスク板がりん青銅だとマスク板および基板のフィルタ側の外周部の酸化範囲が小さいことがわかる。

図 3.61 に 1 回目の試験で測定した粒子面積と粒子数を示す。粒子面積はマスク板がりん青銅、基板が無酸素銅の方が無酸素銅同士より多い。粒子数は同程度である。

図 3.62 に 2 回目の試験で測定した粒子面積と粒子数を示す。粒子面積はマスク板がりん青銅、基板が無酸素銅にばらつきはあるが無酸素銅同士より多い。粒子数は 5 週目のみ無酸素銅同士の方が多いが、他は同程度である。

図 3.63 に 3 目の試験で測定した粒子面積と粒子数を示す。粒子面積はマスク板がりん青銅、基板が無酸素銅の方が無酸素銅同士より多い。粒子数は同程度である。

図 3.64 に 4 回目の試験で測定した粒子面積と粒子数を示す。同様の結果となった。

図 3.65 に試験 4 回分の粒子面積と粒子数を示す。粒子面積はマスク板がりん青銅、基板が無酸素銅の方が無酸素銅同士より多い。粒子数は同程度である。

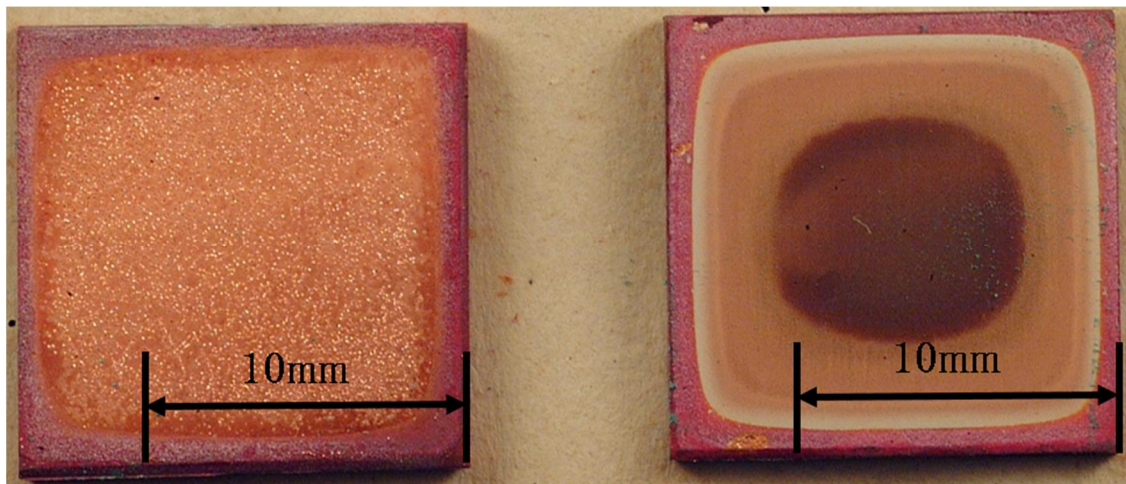
図 3.66 に試験 4 回分を平均した粒子面積と粒子数を示す。マスク板がりん青銅、基板が無酸素銅の方が無酸素銅同士より析出面積が大きく、粒子数は同程度となった。マスク板がりん青銅の場合、析出面積が大きくなっているが、マスク板が無酸素銅の場合に比べてフィルタ側の表面の酸化が進まないことが析出量の増加に関係していると思われる。

図 3.67 に析出粒子の析出面積と平均粒子直径の関係を示す。粒子サイズはおおよそ同程度で、マスク板の材質による粒子サイズへの影響はないと考えられる。

以上より、マスク板がりん青銅の方がマスク板が無酸素銅より析出量が多くなることがわかった。マスク板がりん青銅の場合、フィルタ側の酸化が進まないことが析出量の増加に関係していると思われる。

表 3.7 材質の影響（マスク板異種金属の場合）の試験条件

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)					
1.6PB0.05F 0.05Cu1.6 -15C	有菌 海水	タグボッ クス内	研磨面 $Rz=1.6$ μm	研磨面 $Rz=0.05$ μm	1 枚	23.3～ 27.4℃	5 日	23.6～29.3℃	3～5 週間
			研磨面 $Rz=0.05$ μm	研磨面 $Rz=1.6$ μm					
1.6Cu0.05F 0.05Cu1.6 -15C	有菌 海水	タグボッ クス内	研磨面 $Rz=1.6$ μm	研磨面 $Rz=0.05$ μm	1 枚	23.3～ 27.4℃	5 日	23.6～29.3℃	3～5 週間
			研磨面 $Rz=0.05$ μm	研磨面 $Rz=1.6$ μm					

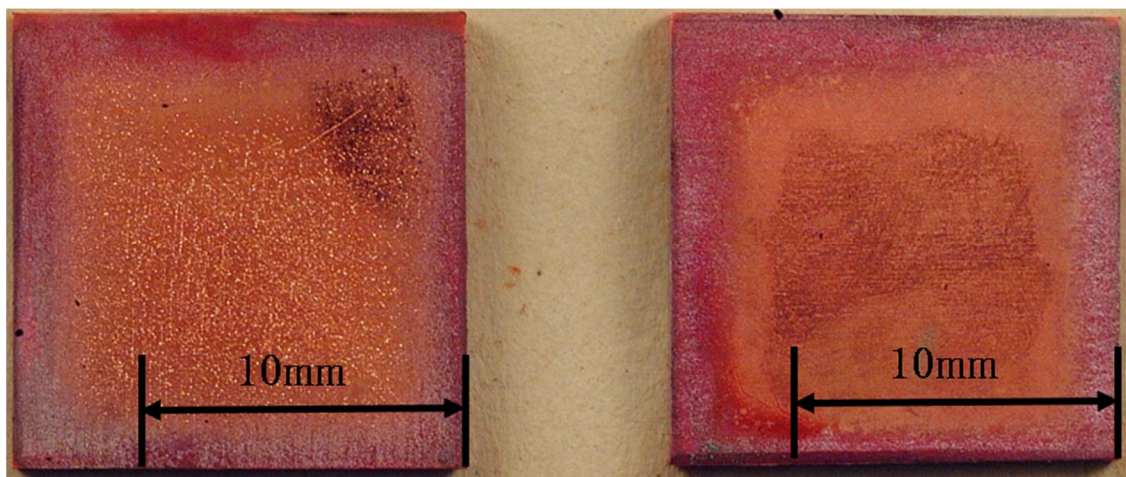


(a) 基板

(b) マスク板

図 3.59 試験後の試験片写真

(材質の影響 (マスク板異種金属の場合), マスク板: りん青銅, 試験期間 35 日)



(a) 基板

(b) マスク板

図 3.60 試験後の試験片写真

(材質の影響 (マスク板異種金属の場合), マスク板: 無酸素銅, 試験期間 35 日)

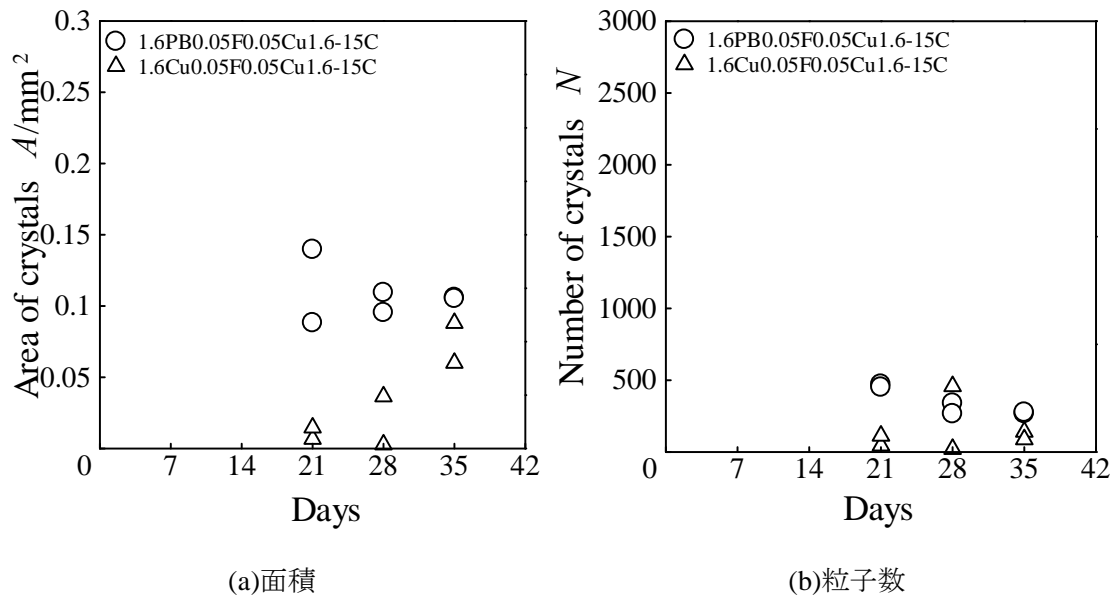


図 3.61 粒子面積および粒子数 (マスク板異種金属実験, 1 回目)

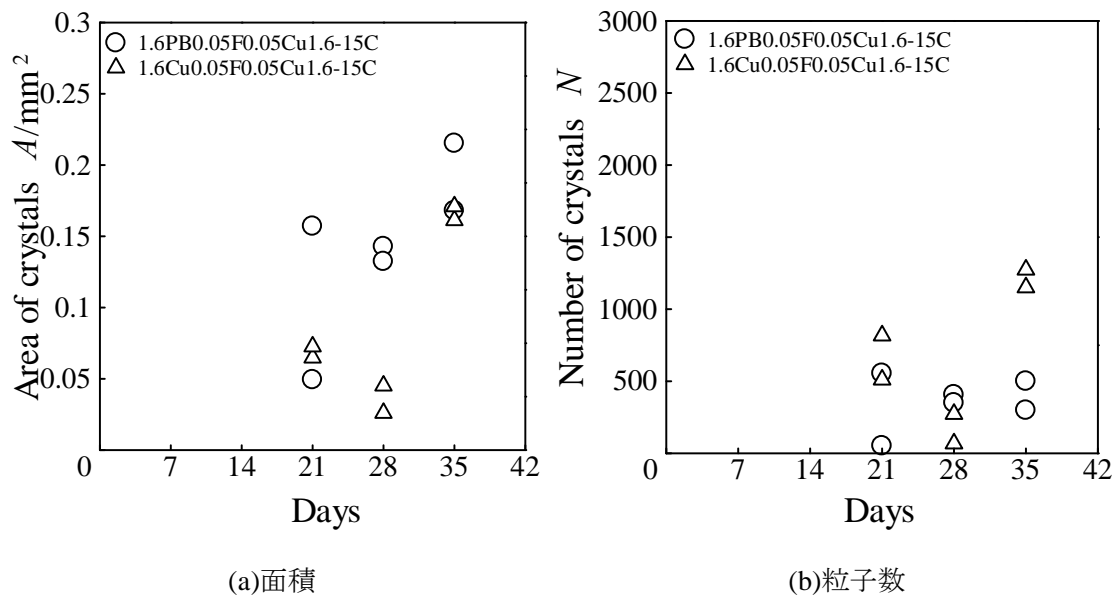


図 3.62 粒子面積および粒子数 (マスク板異種金属実験, 2 回目)

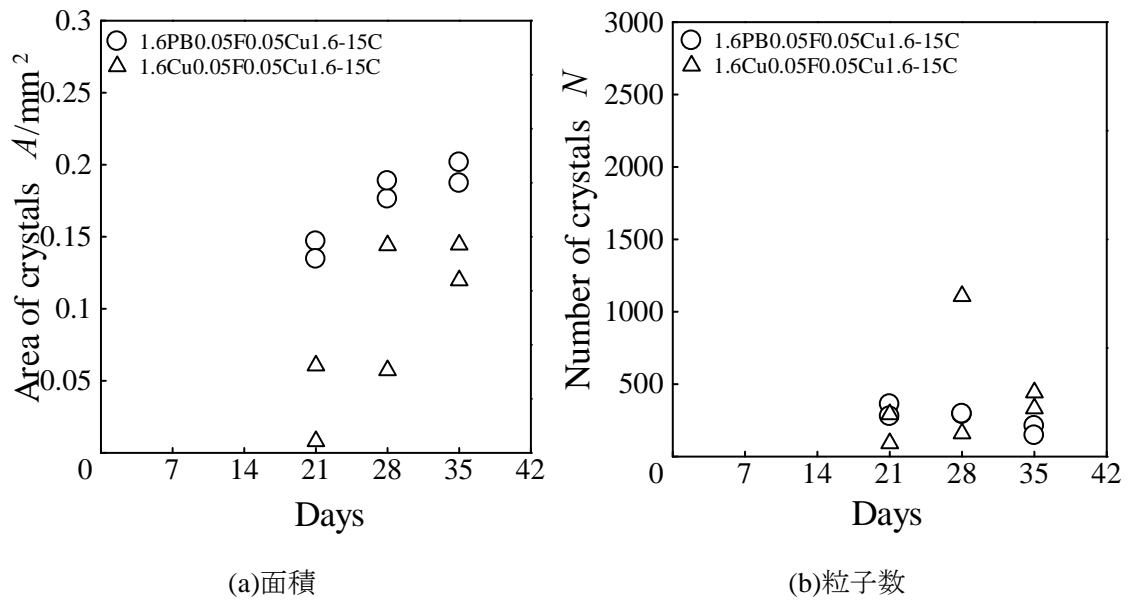


図 3.63 粒子面積および粒子数 (マスク板異種金属実験, 3 回目)

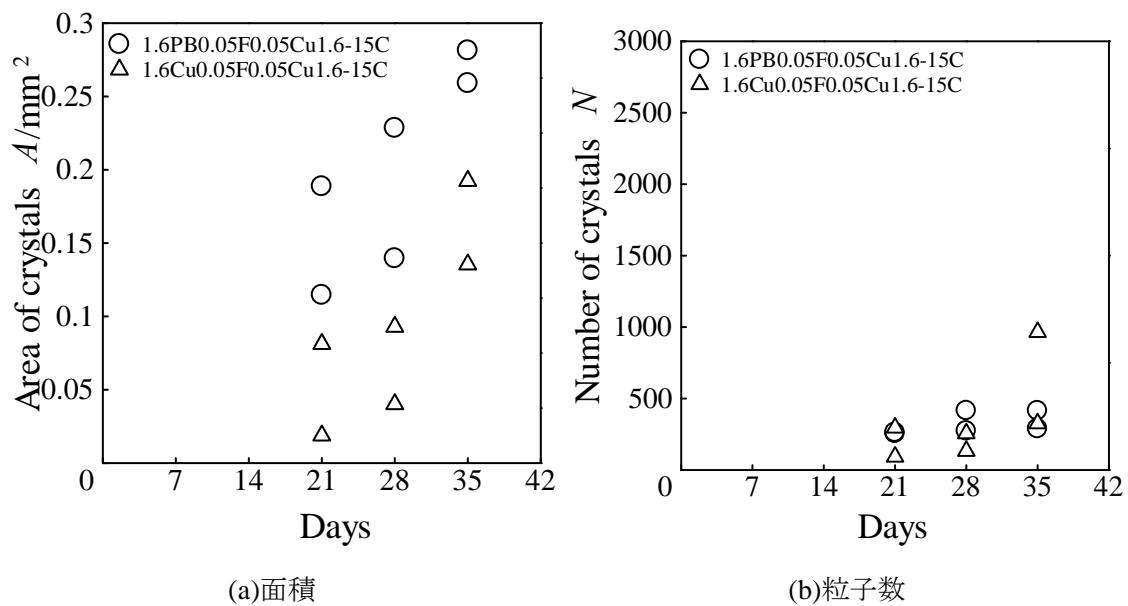


図 3.64 粒子面積および粒子数 (マスク板異種金属実験, 4 回目)

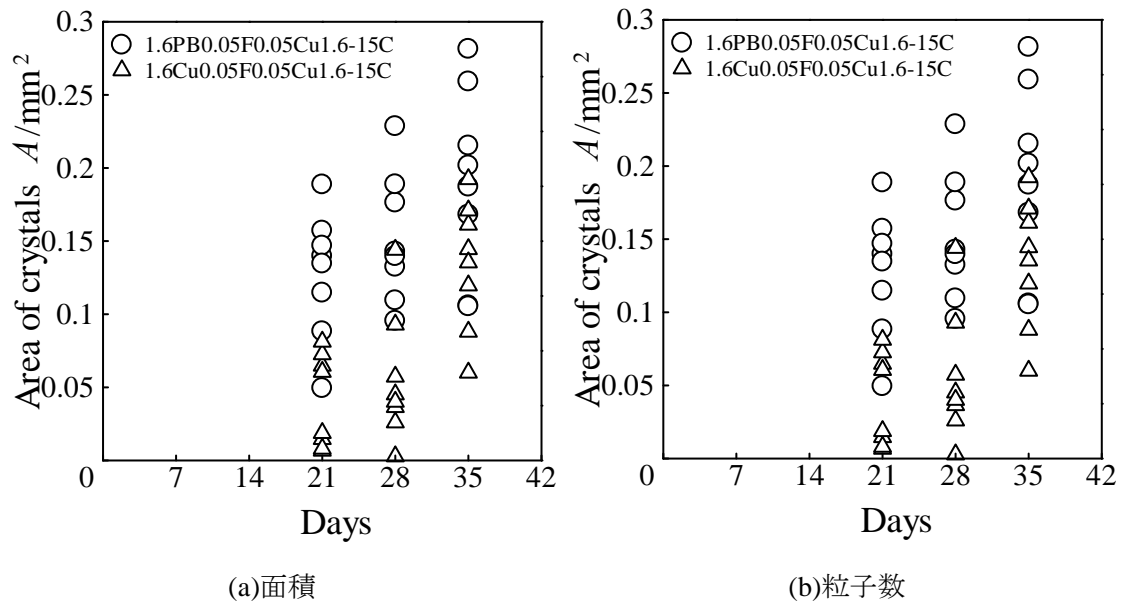


図 3.65 粒子面積および粒子数のまとめ (マスク板異種金属実験, 4 回分)

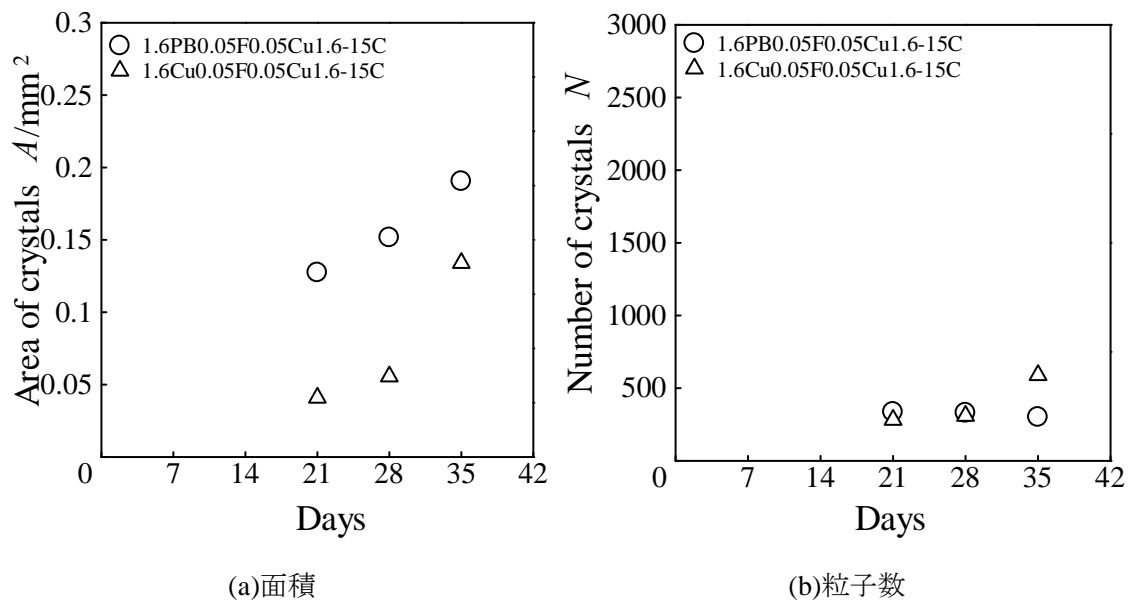


図 3.66 粒子面積および粒子数の平均 (マスク板異種金属実験, 4 回分)

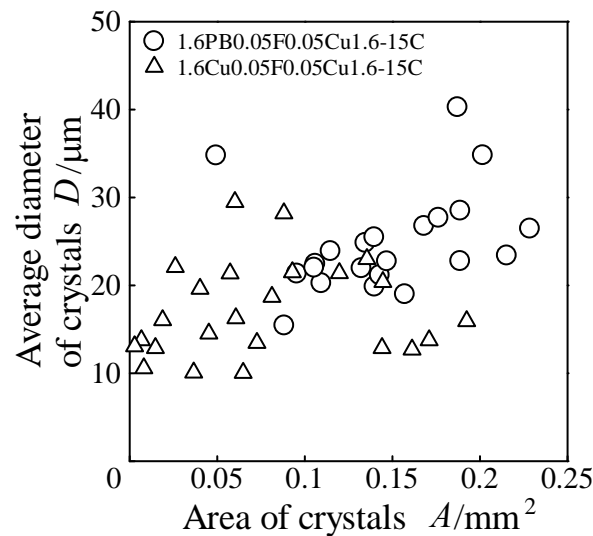


図 3.67 総面積と平均粒子直径（マスク板異種金属実験）

3.5.3 マスク板異種金属，銅イオン濃度の影響

3.5.3.1 実験条件

3.3 より，無酸素銅同士では海水の銅濃度をあらかじめ高めておくと析出量が増加したが，りん青銅同士では析出量に変化は見られなかった．そこで，マスク板がりん青銅で基板が無酸素銅の条件で銅イオン高濃度海水を使用すると MBD が促進されるか調べるために実験を行った．実験条件は表 3.8 に示す．

3.5.3.2 実験結果および考察

試験後の試験片写真を図 3.68～3.69 に示す．全ての写真から基板上に析出した粒子が確認できる．条件による違いは確認できない．

図 3.70 に 1 回目の試験で測定した粒子面積と粒子数を示す．析出面積は高濃度の方が小さい．粒子数は高濃度の方がやや少ない．

図 3.71 に 2 回目の試験で測定した粒子面積と粒子数を示す．析出面積はばらつきがあるが同程度である．粒子数も同程度になった．

図 3.72 に 3 回目の試験で測定した粒子面積と粒子数を示す．析出面積は高濃度の方が小さい．粒子数は高濃度の方が少ない．

図 3.73 に 4 回目の試験で測定した粒子面積と粒子数を示す．析出面積は 5 週目が同程度だが，他は高濃度の方が小さい．粒子数は高濃度の方が少ない．

図 3.74 に試験 4 回分の粒子面積と粒子数を示す．析出面積は高濃度の方が小さい．粒子数は高濃度の方が少ない．

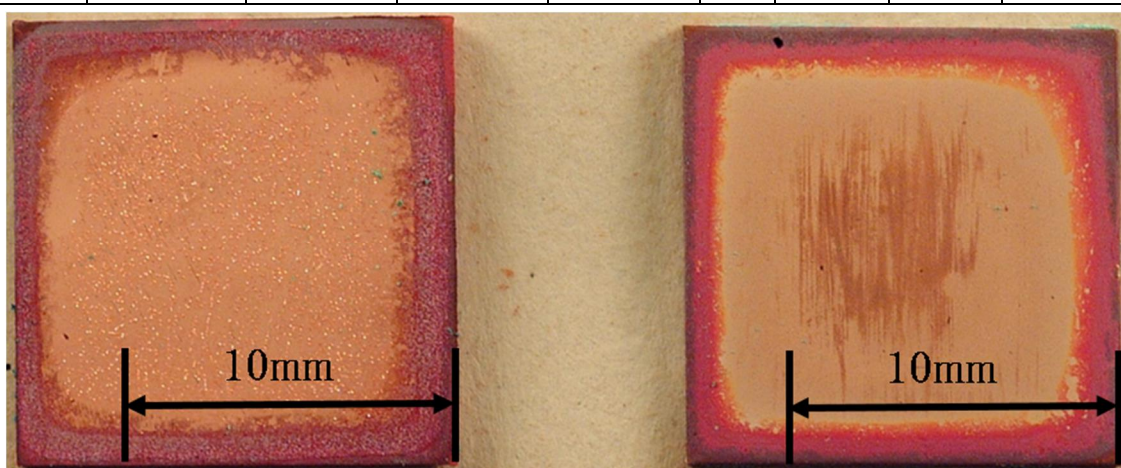
図 3.75 に試験 4 回分を平均した粒子面積と粒子数を示す．析出面積は高濃度の方が小さい．粒子数は高濃度の方が少ない．

図 3.76 に析出粒子の析出面積と平均粒子直径の関係を示す。同程度の面積で比較すると平均粒子直径は同程度であるため、高濃度による粒子サイズへの影響がないことがわかる。

以上より、マスク板をりん青銅、基板を無酸素銅にした条件では、海水の銅濃度を 5mg/L にすると析出量が減ることがわかった。この条件では高い銅濃度は微生物による銅粒子の析出を阻害する働きをされると考えられる。マスク板と基板が無酸素銅同士の条件では海水の銅濃度を高めると析出量が増えたことから、銅板の種類や組み合わせによって最適な銅濃度があることも考えられる。

表 3.8 マスク板異種金属, 銅イオン濃度の影響の試験条件

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)					
1.6PB0.05F 0.05Cu1.6 -15C(ion)	有菌 銅イオン 高濃度海 水	タグボッ クス内	研磨面 $Rz=1.6$ μm	研磨面 $Rz=0.05$ μm	1 枚	23.6~ 27.4°C	5 日	22.2~27.4°C	3~5 週間
			研磨面 $Rz=0.05$ μm	研磨面 $Rz=1.6$ μm					
1.6PB0.05F 0.05Cu1.6 -15C	有菌 海水	タグボッ クス内	研磨面 $Rz=1.6$ μm	研磨面 $Rz=0.05$ μm	1 枚	23.6~ 27.4°C	5 日	22.2~27.4°C	3~5 週間
			研磨面 $Rz=0.05$ μm	研磨面 $Rz=1.6$ μm					

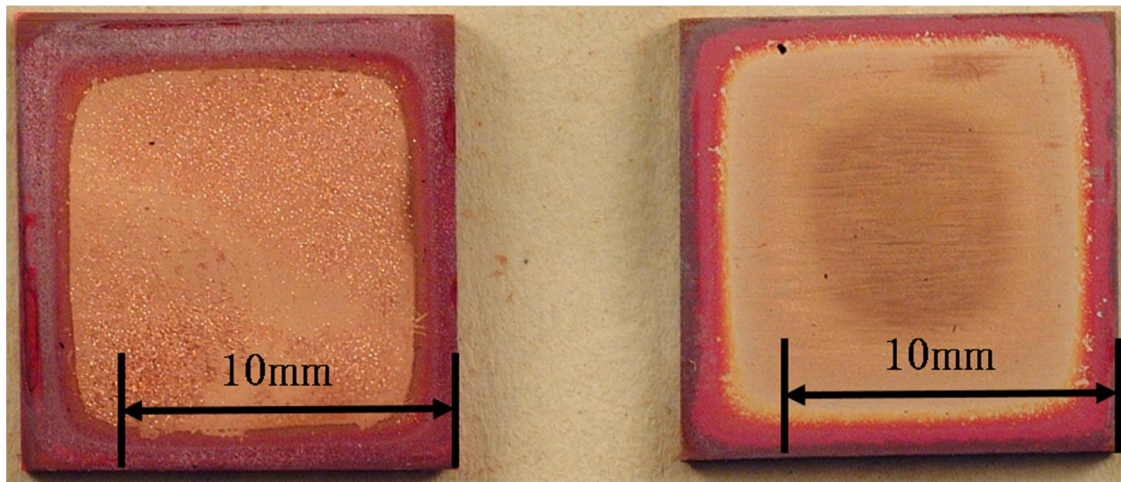


(a) 基板

(b) マスク板

図 3.68 試験後の試験片写真

(マスク板異種金属, 銅イオン濃度の影響, 高濃度, 試験期間 35 日)



(a) 基板

(b) マスク板

図 3.69 試験後の試験片写真

(マスク板異種金属, 銅イオン濃度の影響, 標準, 試験期間 35 日)

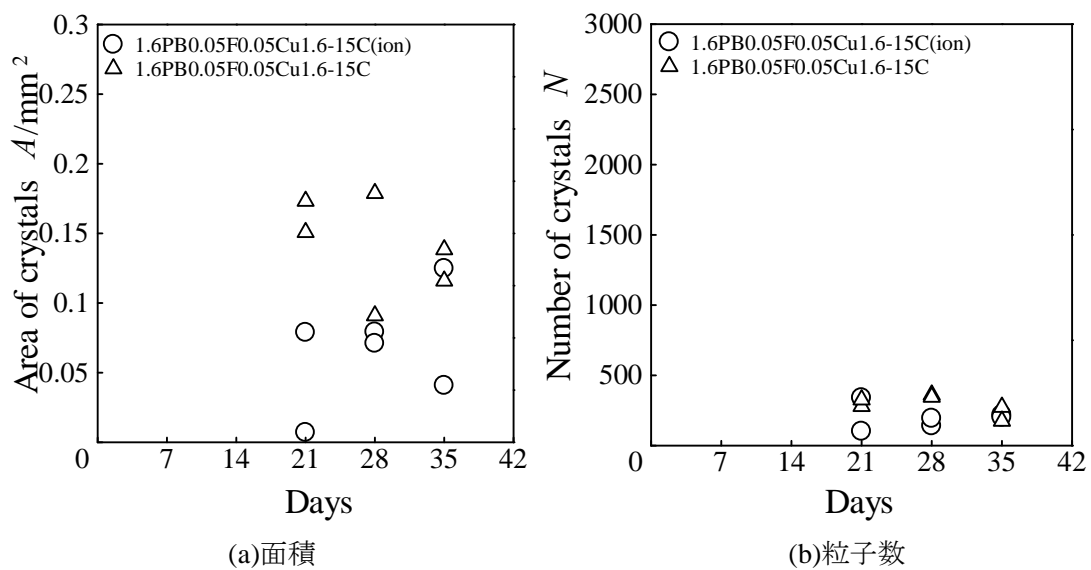


図 3.70 粒子面積および粒子数 (マスク板異種金属, 銅イオン濃度の影響, 1 回目)

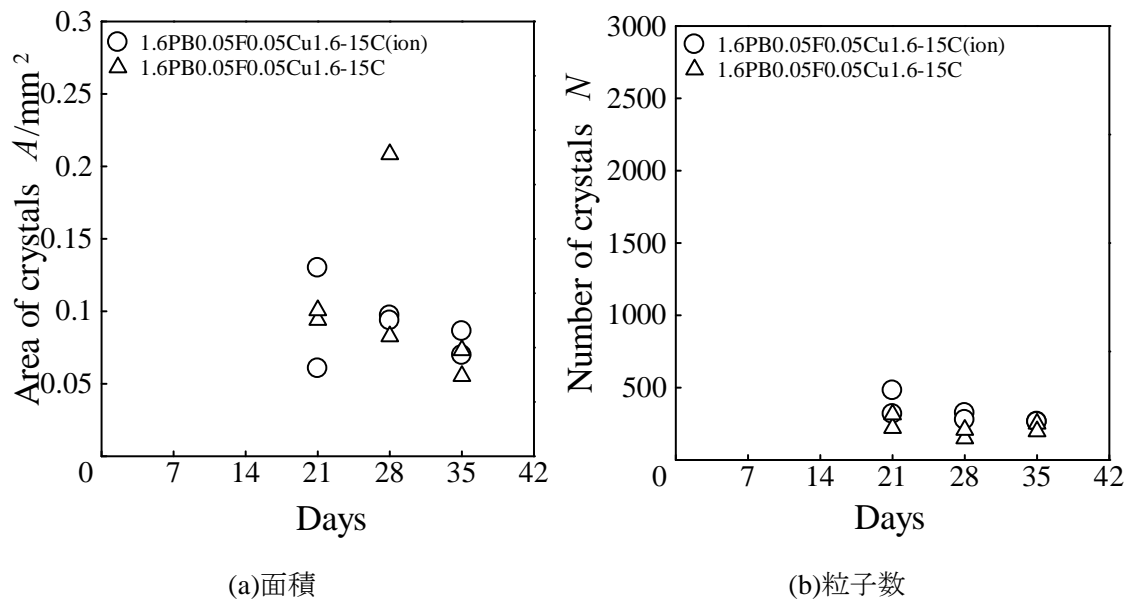


図 3.71 粒子面積および粒子数 (マスク板異種金属, 銅イオン濃度の影響, 2 回目)

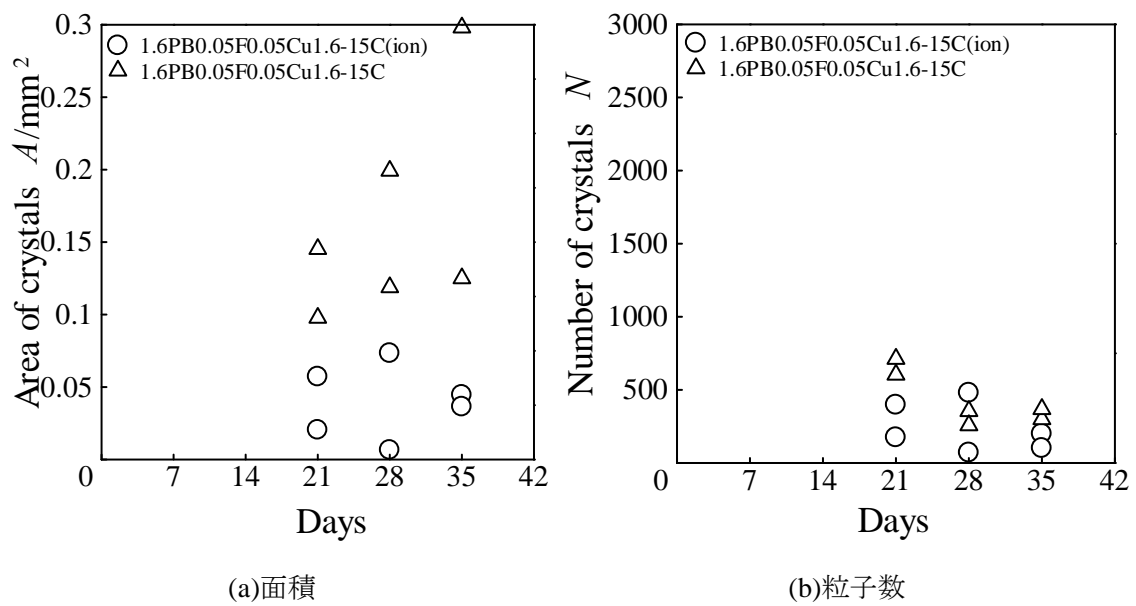


図 3.72 粒子面積および粒子数 (マスク板異種金属, 銅イオン濃度の影響, 3 回目)

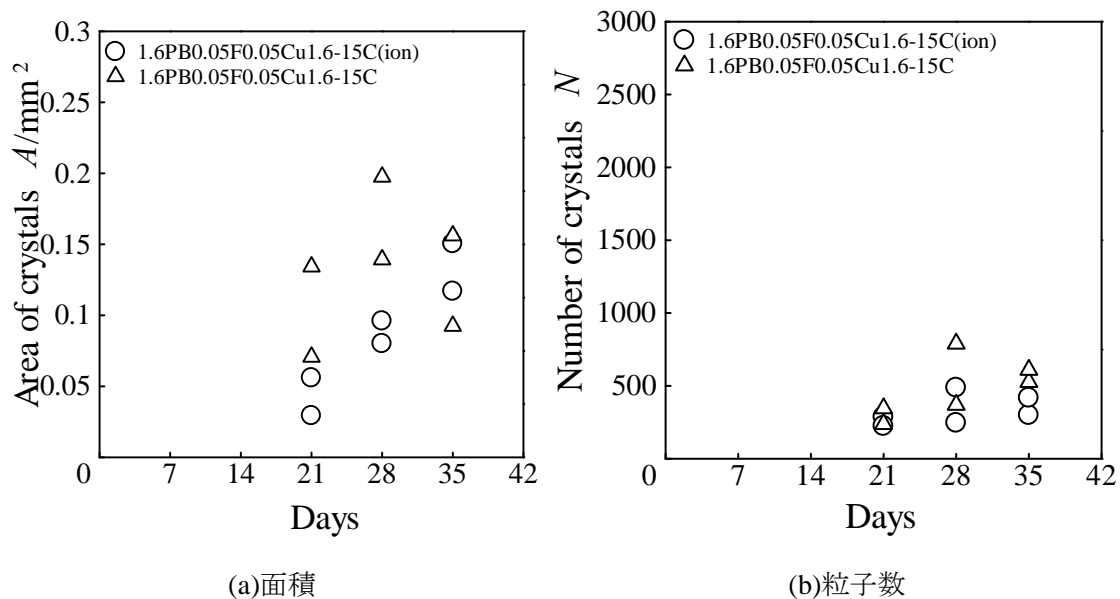


図 3.73 粒子面積および粒子数 (マスク板異種金属, 銅イオン濃度の影響, 4 回目)

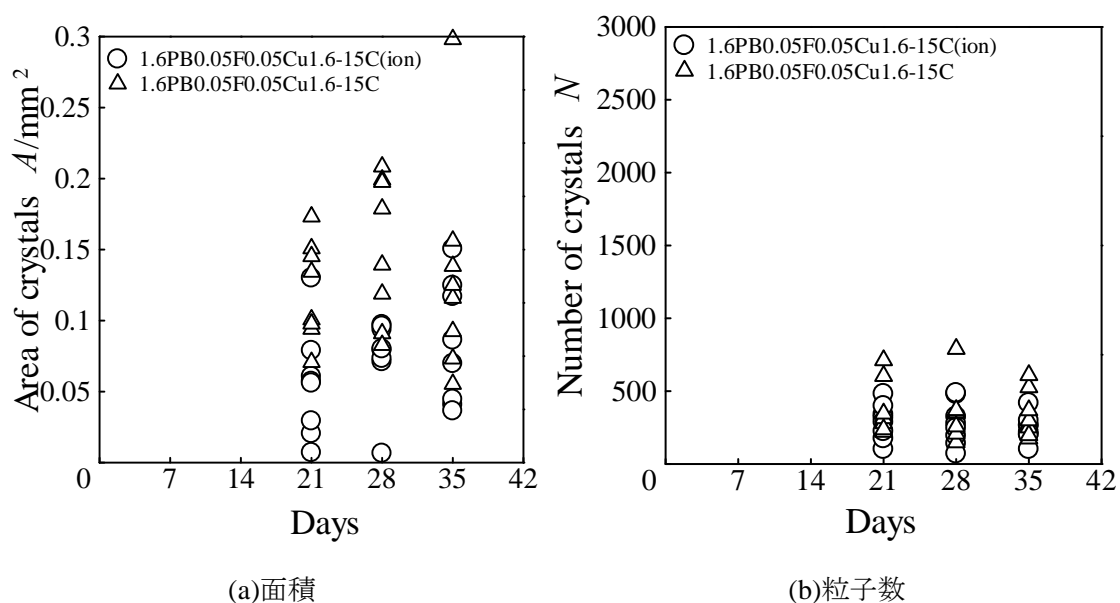


図 3.74 粒子面積および粒子数のまとめ (マスク板異種金属, 銅イオン濃度の影響, 4 回分)

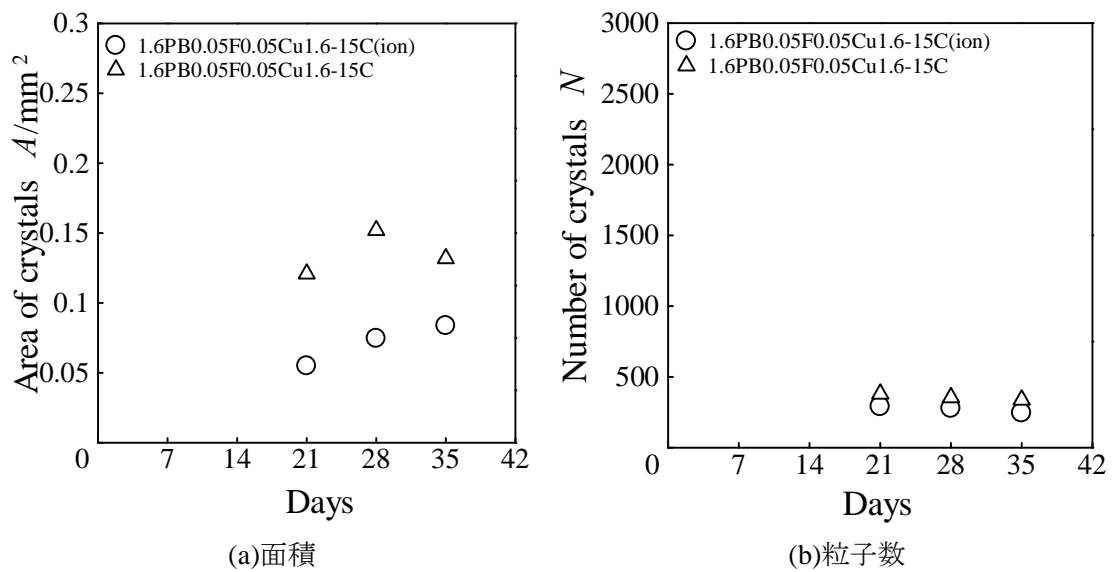


図 3.75 粒子面積および粒子数の平均 (マスク板異種金属, 銅イオン濃度の影響, 4 回分)

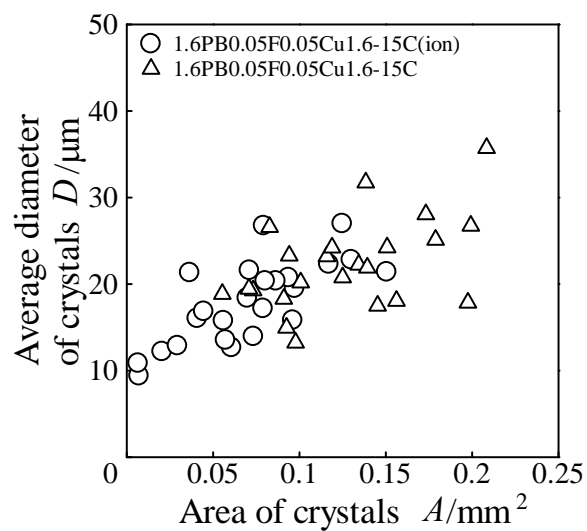


図 3.76 総面積と平均粒子直径 (マスク板異種金属, 銅イオン濃度の影響)

3.5.4 マスク板異種金属, 表面粗さの影響

3.5.4.1 実験条件

3.4.2 より, 無酸素銅同士ではマスク板の海水側と基板のフィルタ側の表面粗さは析出量への影響に差がないことがわかった. マスク板がりん青銅・基板が無酸素銅の条件で同様の傾向になるか調べるために実験を行った. 実験条件は表 3.9 に示す

3.5.4.2 実験結果および考察

試験後の試験片写真を図 3.77～3.78 に示す。全ての写真から基板上に析出した粒子が確認できる。条件による違いは確認できない。

図 3.79 に 1 回目の試験で測定した粒子面積と粒子数を示す。粒子面積はおおむね同程度である。粒子数はマスク板両面の方がフィルタ側より多い。

図 3.80 に 2 回目の試験で測定した粒子面積と粒子数を示す。粒子面積はばらつきがあるがマスク板両面の方がフィルタ側よりやや大きい。粒子数はマスク板両面の方がフィルタ側より多い。

図 3.81 に 3 回目の試験で測定した粒子面積と粒子数を示す。粒子面積はばらつきがあるがおおむね同程度である。粒子数はマスク板両面の方がフィルタ側より多い。

図 3.82 に 4 回目の試験で測定した粒子面積と粒子数を示す。同様の結果となった。

図 3.83 に試験 4 回分の粒子面積と粒子数を示す。粒子面積はばらつきがあるがおおむね同程度である。粒子数はマスク板両面の方がフィルタ側より多い傾向が見られる。

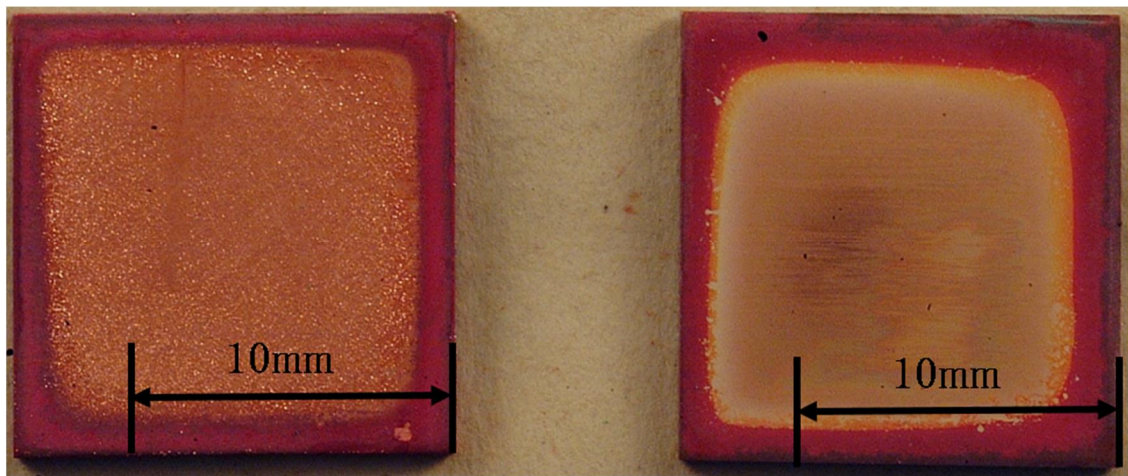
図 3.84 に試験 4 回分を平均した粒子面積と粒子数を示す。粒子面積は 4, 5 週目でフィルタ側両面の方がやや少なくなっているが、これは 2 回目の 5 週目と 3 回目の 4 週目のばらつきによるものだと考えられ、マスク板両面とフィルタ側両面は同程度だと考えられる。粒子数はマスク板両面の方がフィルタ側より多い。

図 3.85 に析出粒子の析出面積と平均粒子直径の関係を示す。同程度の面積で比較すると、マスク板両面の方が大きいものがいくつかあり、粒子サイズはマスク板両面の方が大きい傾向がある。

以上より、マスク板がりん青銅、基板が無酸素銅の条件でマスク板の表面粗さを $Rz=0.05 \mu m$ にしても、フィルタ側の表面粗さを $Rz=0.05 \mu m$ にした場合と析出量が変わらないことがわかった。

表 3.9 マスク板異種金属，表面粗さの影響の試験条件

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)					
0.05PB0.05F 1.6Cu1.6 -15C	有菌 海水	タグボッ クス内	研磨面 $Rz=0.05$ μm	研磨面 $Rz=1.6$ μm	1 枚	22.1～ 26.4℃	5 日	20.1～27.1℃	3～5 週間
			研磨面 $Rz=0.05$ μm	研磨面 $Rz=1.6$ μm					
1.6PB0.05F 0.05Cu1.6 -15C	有菌 海水	タグボッ クス内	研磨面 $Rz=1.6$ μm	研磨面 $Rz=0.05$ μm	1 枚	22.1～ 26.4℃	5 日	20.1～27.1℃	3～5 週間
			研磨面 $Rz=0.05$ μm	研磨面 $Rz=1.6$ μm					

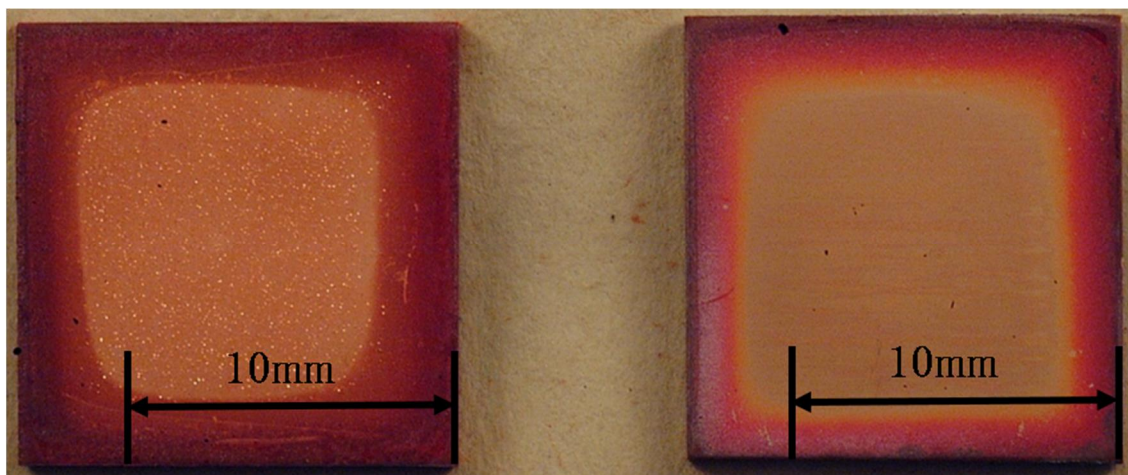


(a) 基板

(b) マスク板

図 3.77 試験後の試験片写真

(マスク板異種金属, 表面粗さの影響, マスク板両面 $0.05 \mu\text{m}$, 試験期間 35 日)



(a) 基板

(b) マスク板

図 3.78 試験後の試験片写真

(マスク板異種金属, 表面粗さの影響, フィルタ側 $0.05 \mu\text{m}$, 試験期間 35 日)

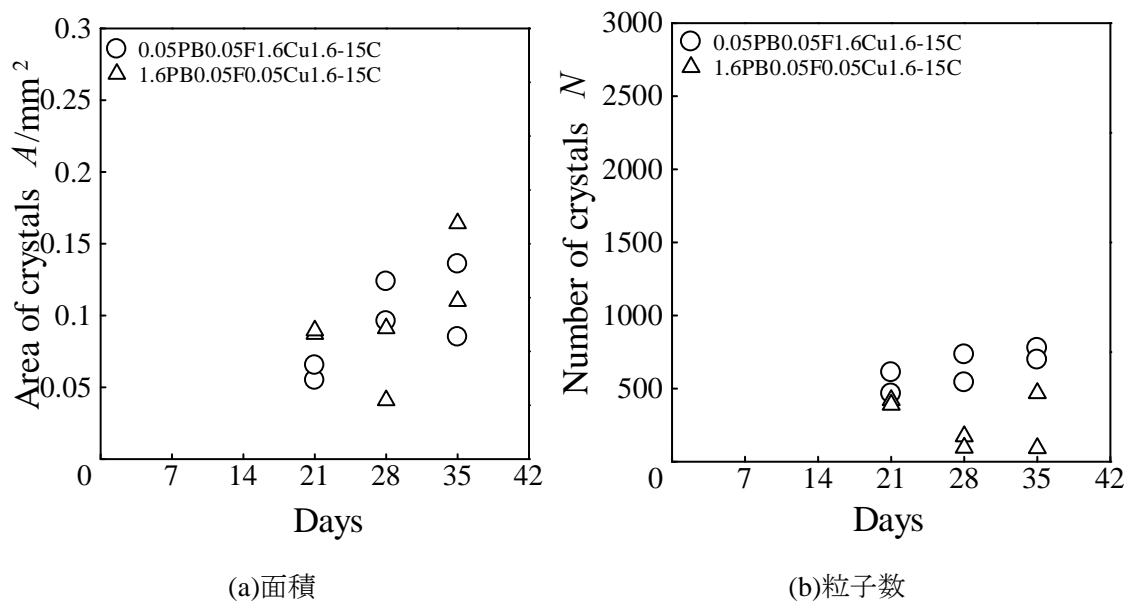


図 3.79 粒子面積および粒子数 (マスク板異種金属, 表面粗さの影響, 1 回目)

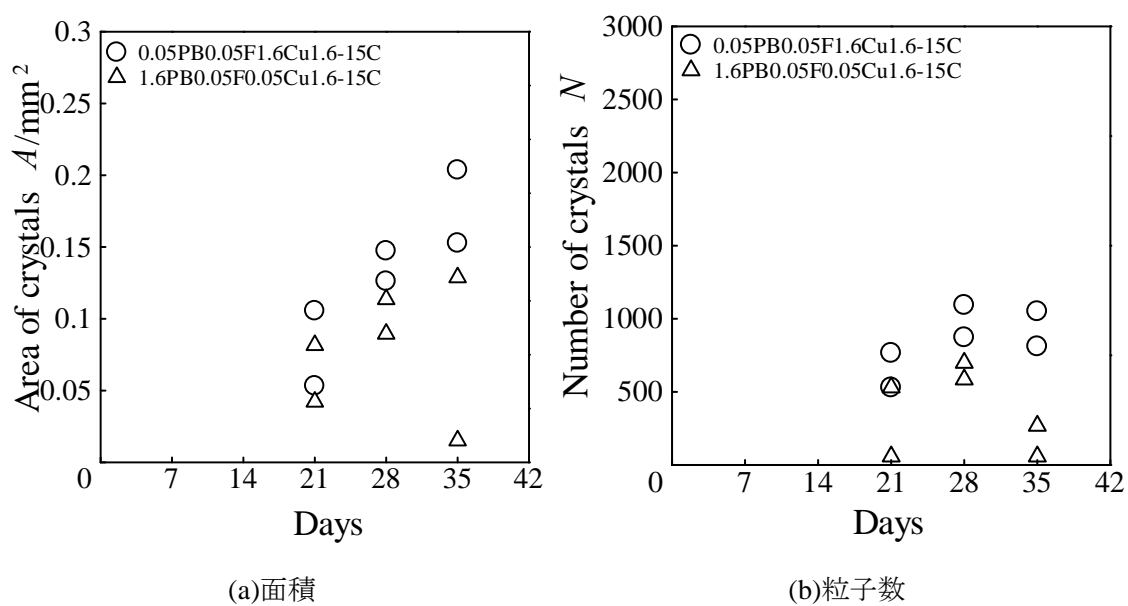


図 3.80 粒子面積および粒子数 (マスク板異種金属, 表面粗さの影響, 2 回目)

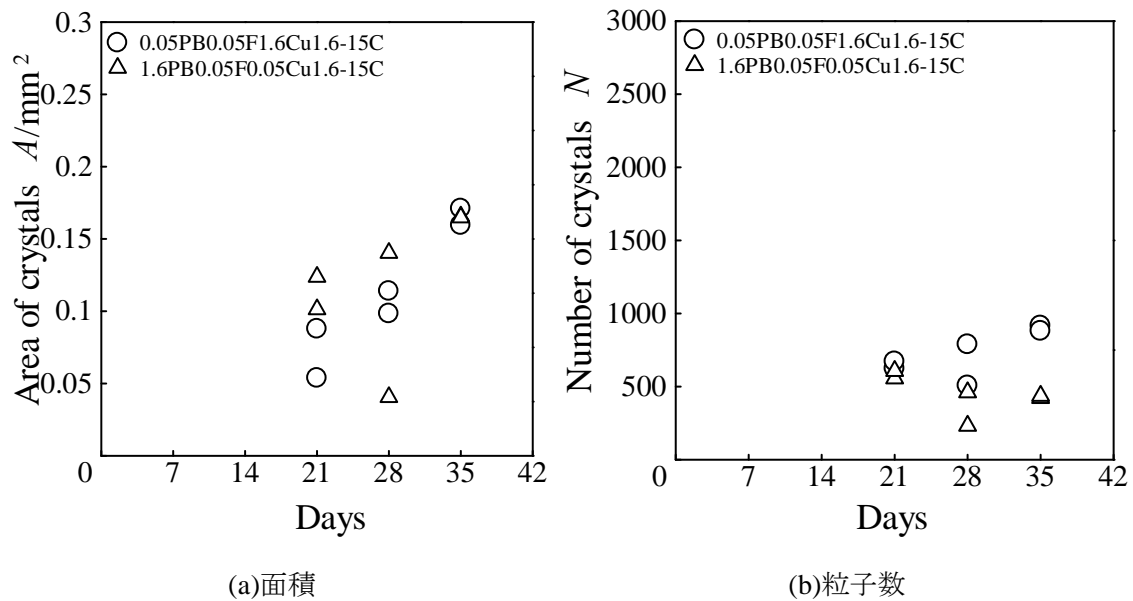


図 3.81 粒子面積および粒子数 (マスク板異種金属, 表面粗さの影響, 3 回目)

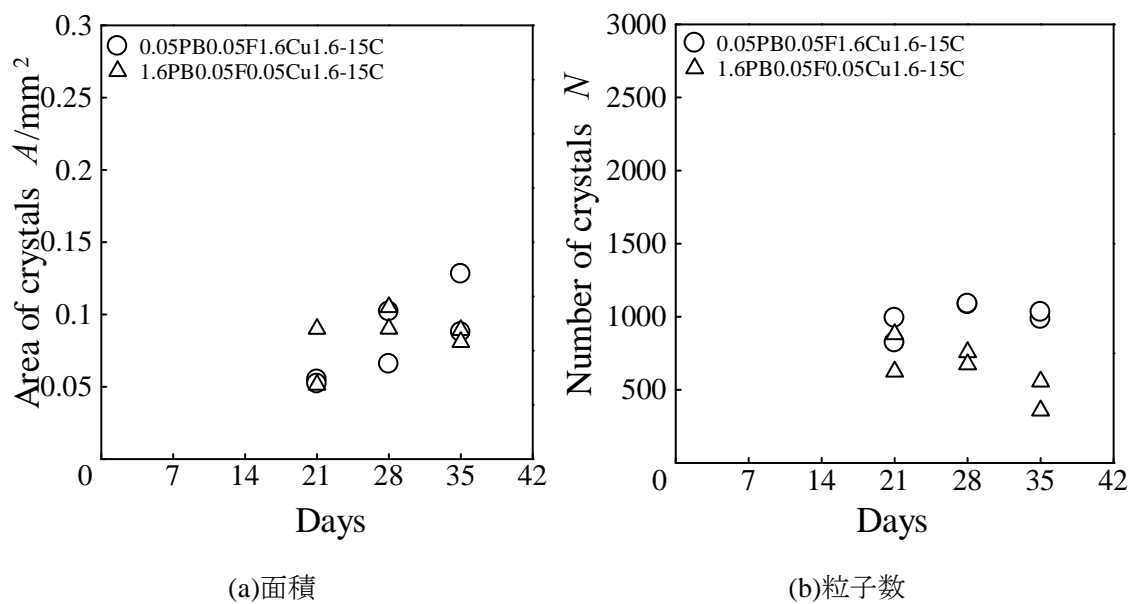


図 3.82 粒子面積および粒子数 (マスク板異種金属, 表面粗さの影響, 4 回目)

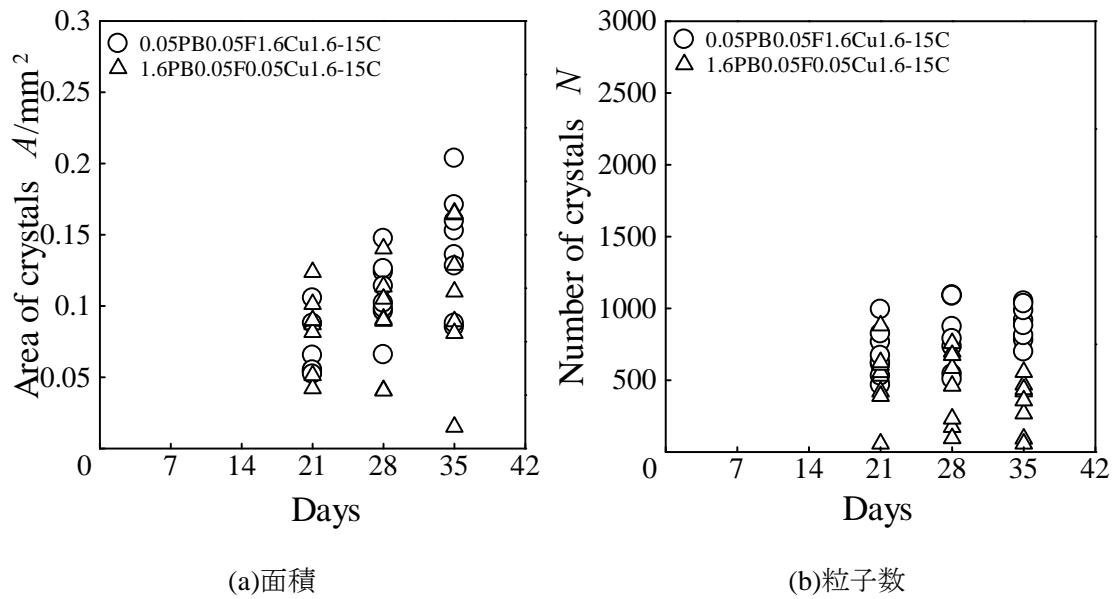


図 3.83 粒子面積および粒子数のまとめ

(マスク板異種金属, 表面粗さの影響, 4 回分)

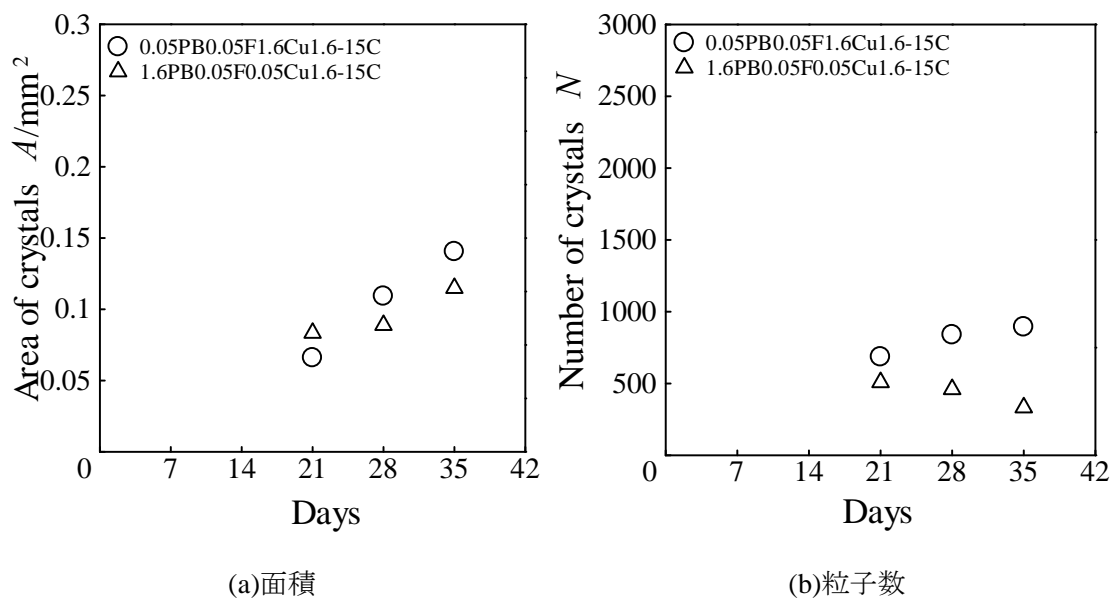


図 3.84 粒子面積および粒子数の平均 (マスク板異種金属, 表面粗さの影響, 4 回分)

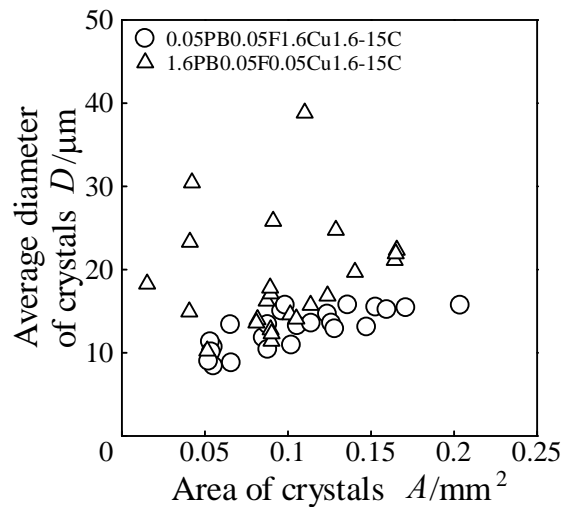


図 3.85 総面積と平均粒子直径 (マスク板異種金属, 表面粗さの影響)

3.5.5 マスク板異種金属と無酸素銅同士, 高銅イオン濃度の比較

3.5.5.1 実験条件

今までで一番析出量が多い条件は無酸素銅同士の高濃度銅イオンだったが, 3.5.2 よりマスク板がりん青銅の方が無酸素銅同士より析出量が多いことがわかった. マスク板がりん青銅の析出量の多さから無酸素銅同士の高濃度銅イオンより析出が多いことが期待できる. そこで, マスク板がりん青銅のものと, 無酸素銅同士の高濃度銅イオンのものを実験を行った. 実験条件は表 3.10 に示す.

3.5.5.2 実験結果および考察

試験後の試験片写真を図 3.86~3.87 に示す. 全ての写真から基板上に析出した粒子が確認できる. 図 3.86 と図 3.87 を比較すると, 3.5.1 と同様に無酸素銅同士の方 (図 3.87) は赤茶色の酸化している部分の色が濃く, 範囲が広い. したがってマスク板がりん青銅だとマスク板および基板のフィルタ側の酸化が進んでいないことがわかる.

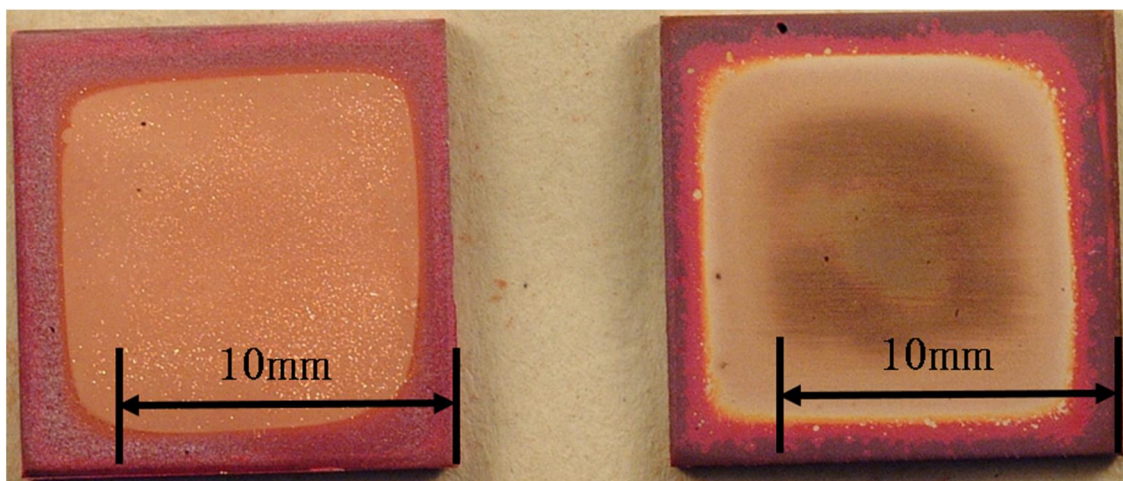
図 3.88 に 1 回目の試験で測定した粒子面積と粒子数を示す. 粒子面積は 5 週目が同程度だが, 他はマスク板がりん青銅の方が大きい. 粒子数は無酸素銅同士の方がやや多い.

図 3.89 に析出粒子の析出面積と平均粒子直径の関係を示す. 同程度の面積で比較すると平均粒子直径は同程度である.

現在のところ析出が一番多い条件は, 標準の海水で, マスク板がりん青銅, 基板が無酸素銅, フィルタ側の表面粗さが $Rz=0.05\ \mu\text{m}$, 海水側の表面粗さが $Rz=1.6\ \mu\text{m}$ である. 海水を高濃度にするよりもマスク板をりん青銅にする方が析出が多いことから, マスク板フィルタ側からの銅イオンの溶出の方が MBF の促進に影響を及ぼすと考えられる.

表 3.10 マスク板異種金属と無酸素銅同士、高濃度イオンの比較の試験条件

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)					
1.6PB0.05F 0.05Cu1.6 -15C	有菌 海水	タグボッ クス内	研磨面 $Rz=1.6$ μm	研磨面 $Rz=0.05$ μm	1 枚	21.7~ 24°C	5 日	20.1~27.1°C	3~5 週間
			研磨面 $Rz=0.05$ μm	研磨面 $Rz=1.6$ μm					
1.6Cu0.05F 0.05Cu1.6 -15C(ion)	有菌 高濃度銅 イオン海 水	タグボッ クス内	研磨面 $Rz=1.6$ μm	研磨面 $Rz=0.05$ μm	1 枚	21.7~ 24°C	5 日	20.1~27.1°C	3~5 週間
			研磨面 $Rz=0.05$ μm	研磨面 $Rz=1.6$ μm					

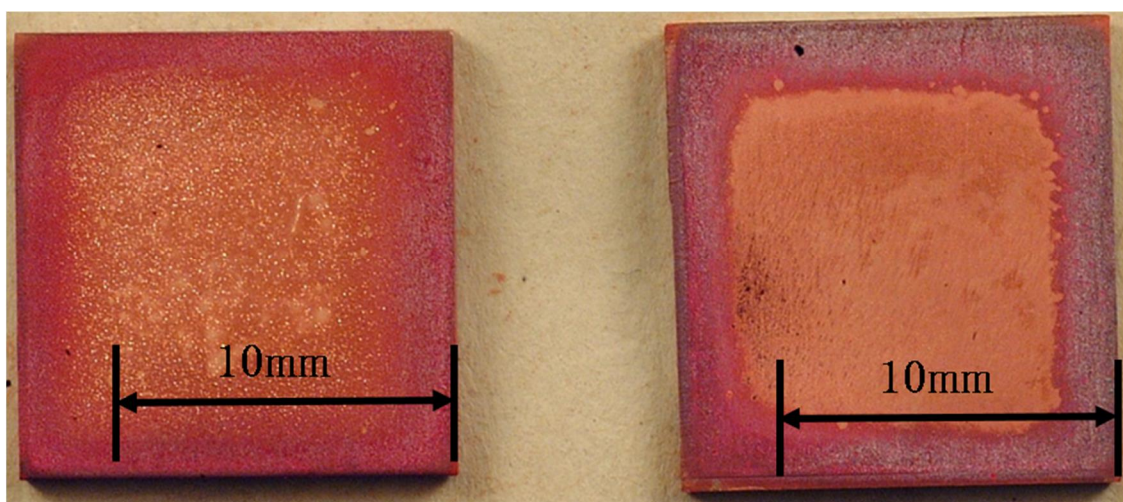


(a) 基板

(b) マスク板

図 3.86 試験後の試験片写真

(マスク板異種金属と無酸素銅同士, 高濃度イオンの比較, マスク板りん青銅, 試験期間 35 日)



(a) 基板

(b) マスク板

図 3.87 試験後の試験片写真

(マスク板異種金属と無酸素銅同士, 高濃度イオンの比較, 無酸素銅同士, 試験期間 35 日)

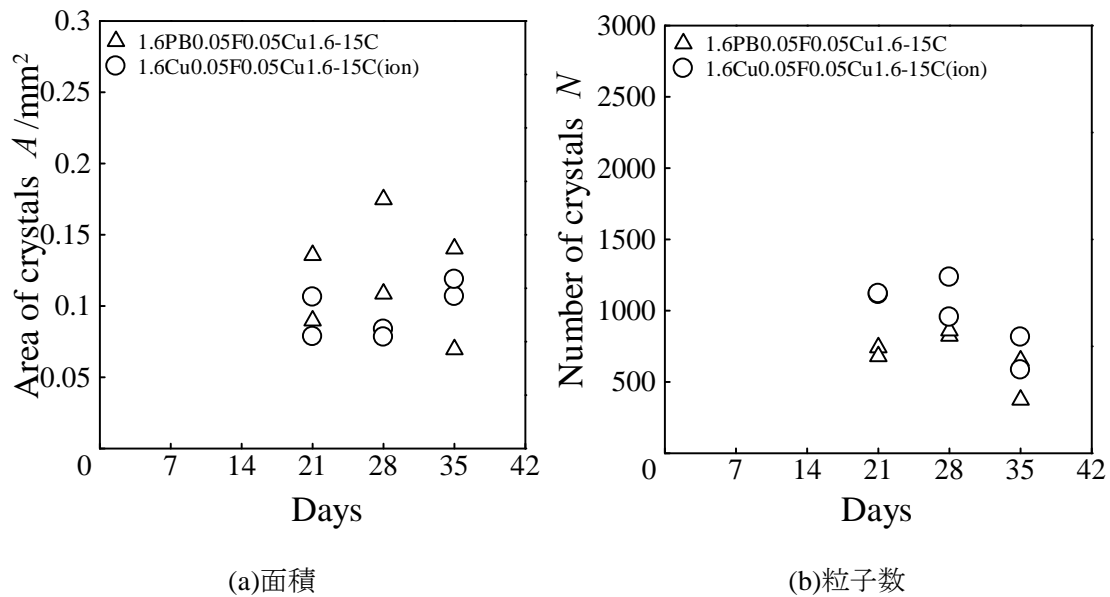


図 3.88 粒子面積および粒子数 (マスク板異種金属と無酸素銅同士高濃度イオンの比較)

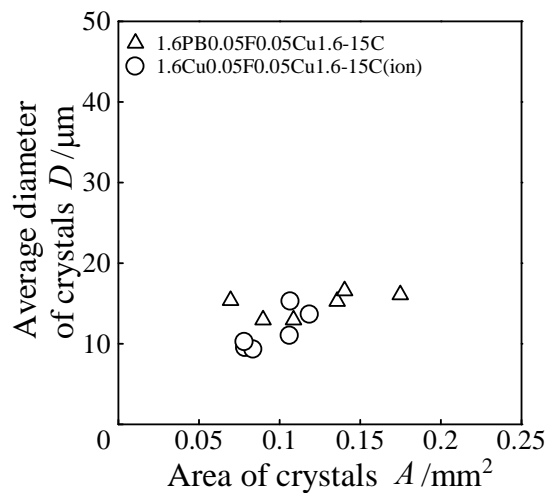


図 3.89 総面積と平均粒子直径 (マスク板異種金属と無酸素銅同士高濃度イオンの比較)

3.6 pH および溶存酸素濃度, 銅イオン濃度の測定

3.6.1 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 3.90~図 3.99 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小さい. 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⁽³⁷⁾, 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みられない.

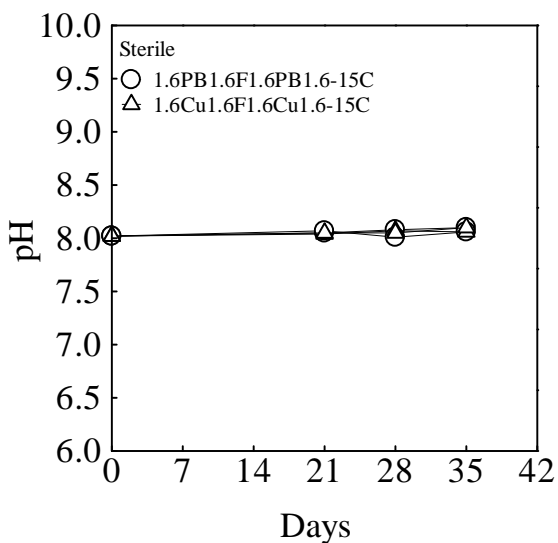


図 3.90 pH 測定結果
(滅菌, 有菌)

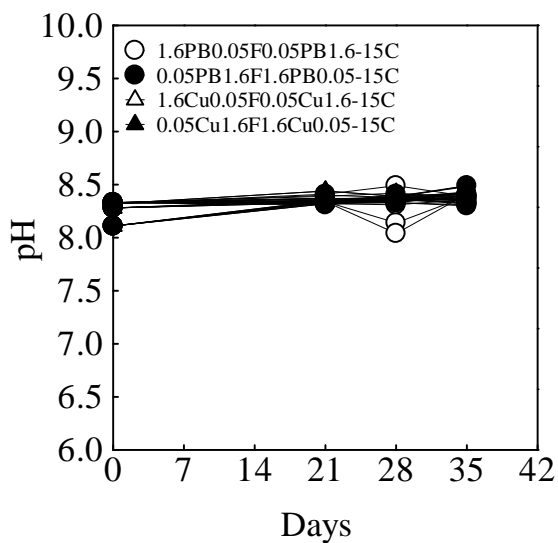


図 3.91 pH 測定結果
(海水側 $R_z=0.05 \mu m$, フィルタ側 $R_z=0.05 \mu m$)

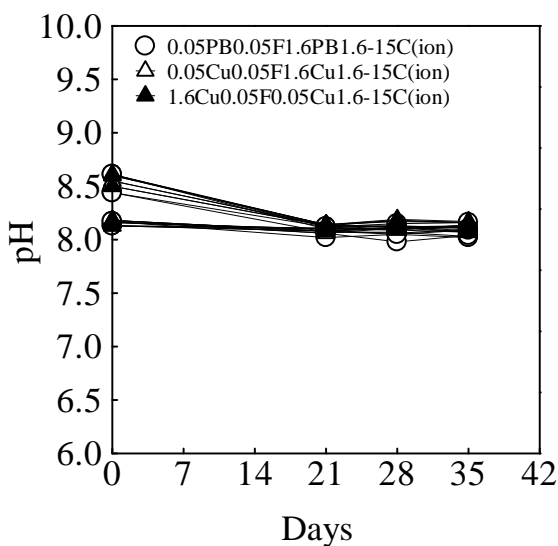


図 3.92 pH 測定結果
(マスク板両面 $R_z=0.05 \mu m$, フィルタ側 $R_z=0.05 \mu m$)

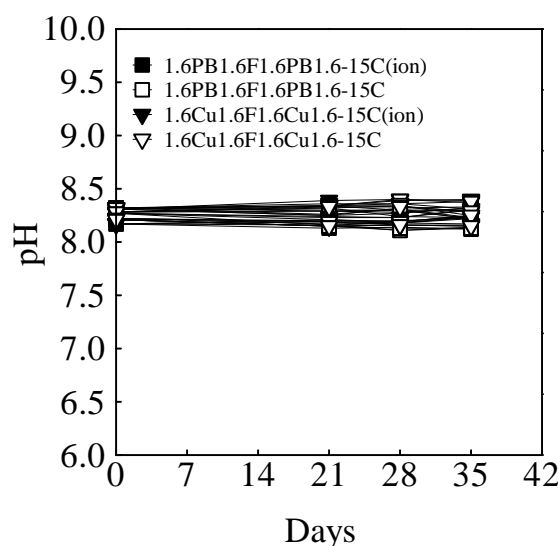


図 3.93 pH 測定結果
(高銅イオン濃度海水, 標準)

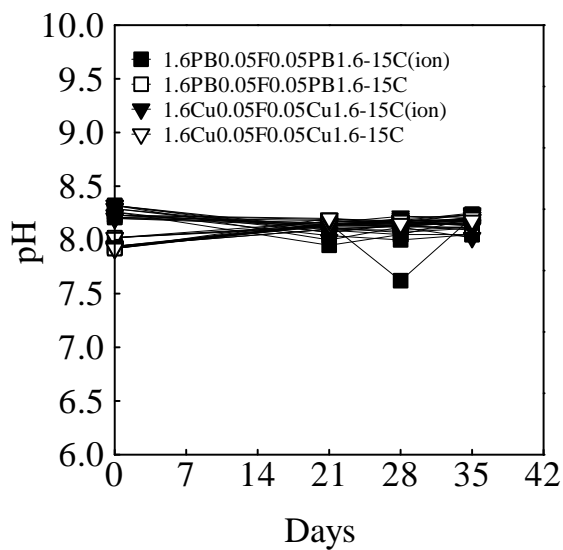


図 3.94 pH 測定結果

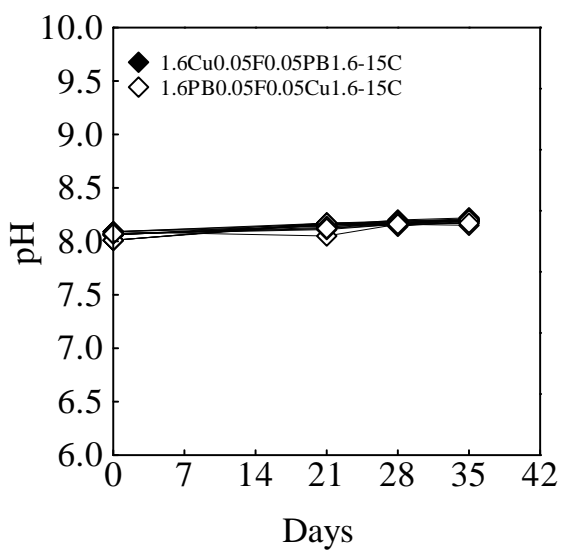
(フィルタ側 $R_z=0.05 \mu m$, 高銅イオン濃度海水)

図 3.95 pH 測定結果

(異種金属同士)

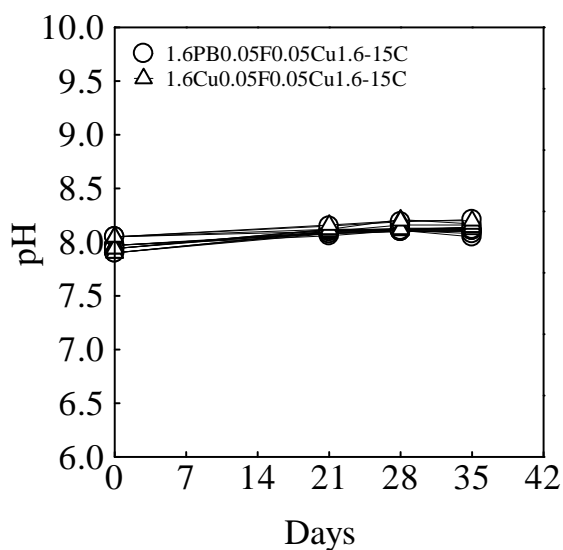


図 3.96 pH 測定結果

(マスク板: 無酸素銅, マスク板: りん青銅)

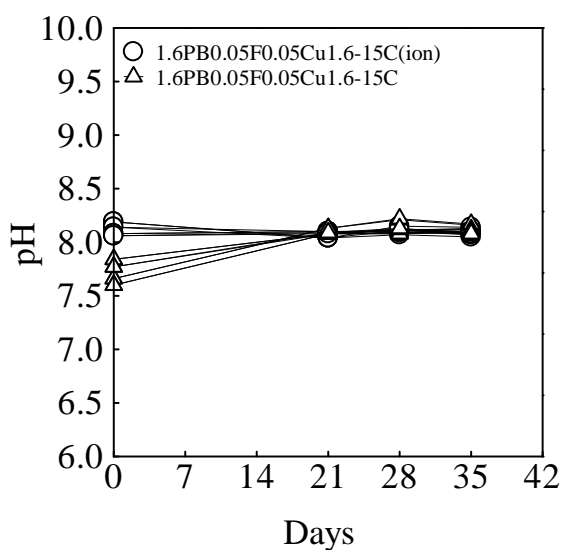


図 3.97 pH 測定結果

(マスク板: りん青銅, 高銅イオン濃度海水)

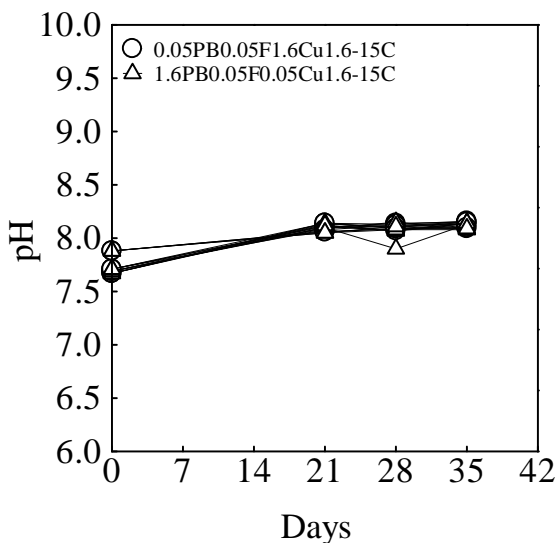


図 3.98 pH 測定結果

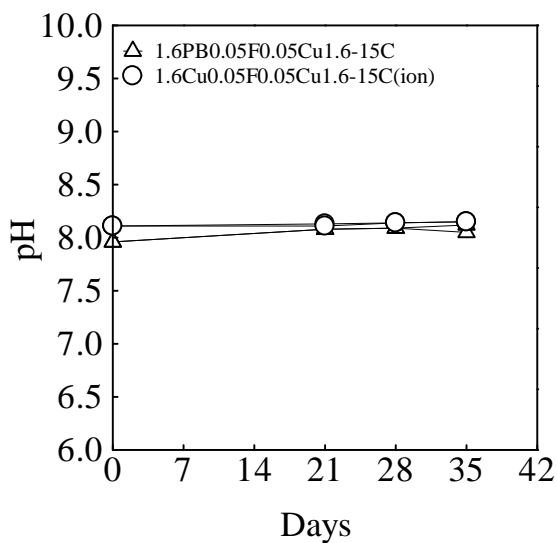


図 3.99 pH 測定結果

(マスク板：りん青銅，マスク板両面 $Rz=0.05 \mu m$) (マスク板：りん青銅，無酸素銅同士)

3.6.2 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 3.100～図 3.109 に DO の測定結果を示す．試験期間による変化をみると，高濃度銅イオン海水の試験前海水は標準に比べて低いが，どの条件もおおむね減少傾向がみられる．しかし，DO の減少と析出量の関係性はみられなかった．

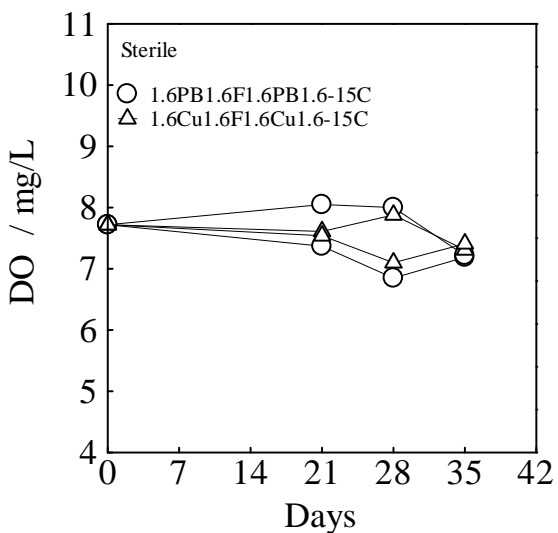


図 3.100 pH 測定結果
(滅菌，有菌)

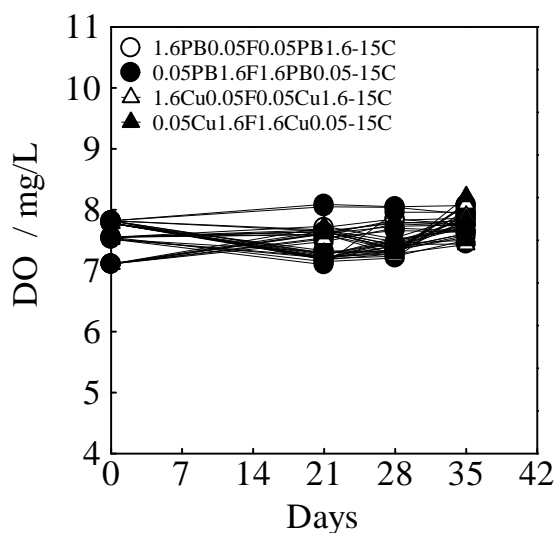


図 3.101 pH 測定結果
(海水側 $Rz=0.05 \mu m$ ，フィルタ側 $Rz=0.05 \mu m$)

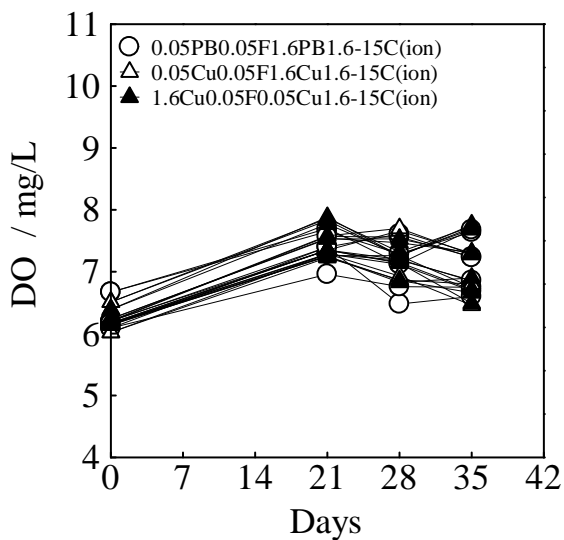


図 3.102 pH 測定結果

(マスク板両面 $Rz=0.05 \mu m$, フィルタ側 $Rz=0.05 \mu m$)

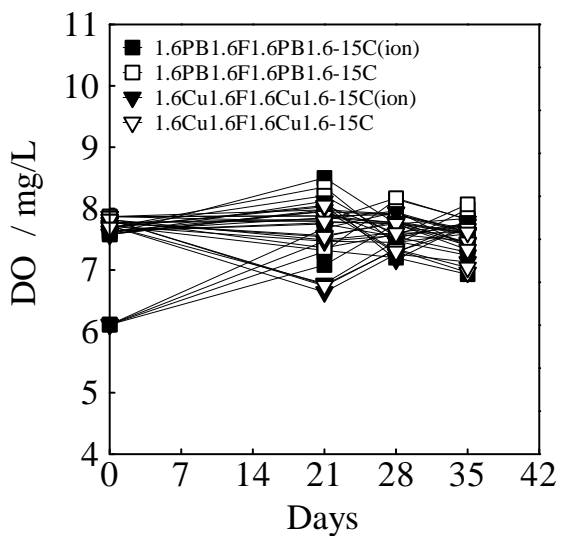


図 3.103 pH 測定結果

(高銅イオン濃度海水, 標準)

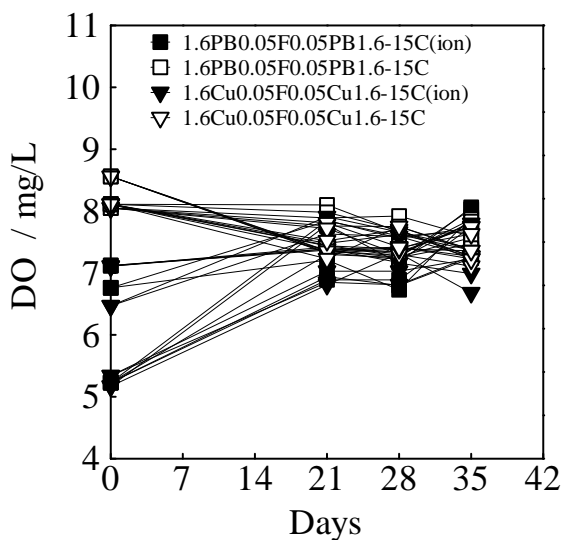


図 3.104 pH 測定結果

(フィルタ側 $Rz=0.05 \mu m$, 高銅イオン濃度海水)

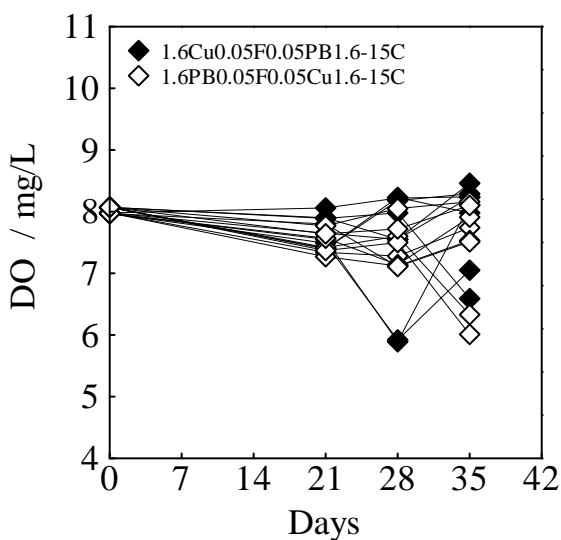


図 3.105 pH 測定結果

(異種金属同士)

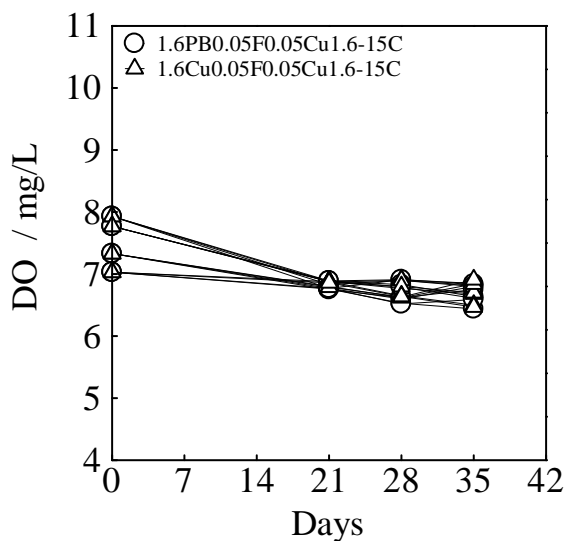


図 3.106 pH 測定結果

(マスク板:無酸素銅, マスク板:りん青銅)

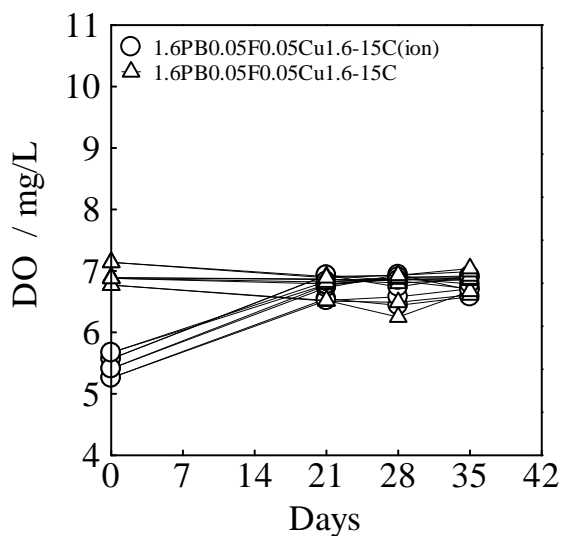


図 3.107 pH 測定結果

(マスク板:りん青銅, 高銅イオン濃度海水)

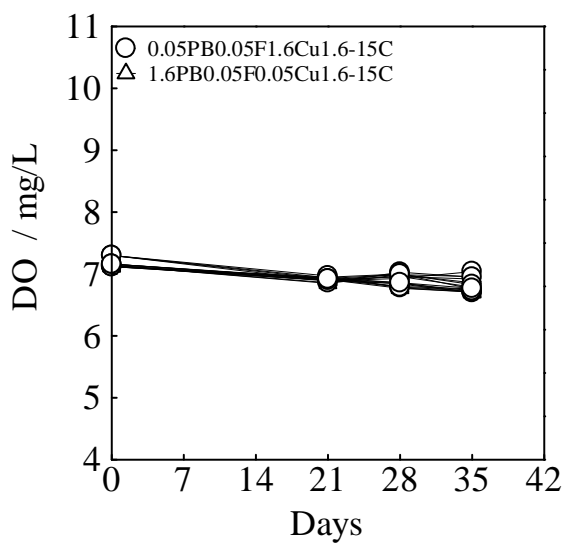


図 3.108 pH 測定結果

(マスク板:りん青銅, マスク板両面 Rz=0.05 μm)

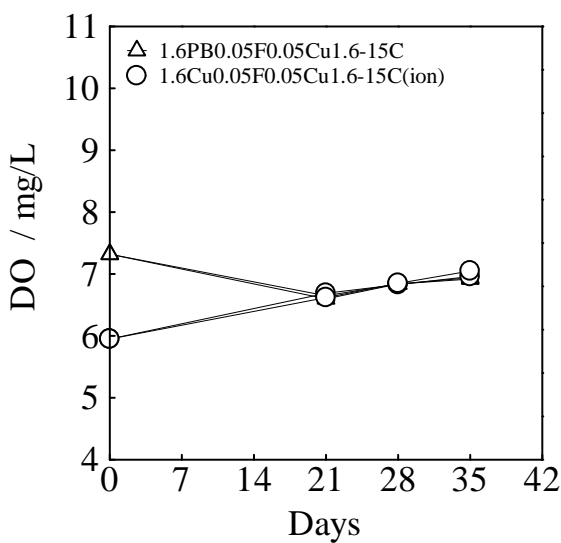


図 3.109 pH 測定結果

(マスク板:りん青銅, 無酸素銅同士)

3.6.3 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 3.110~図 3.119 に銅イオン濃度の測定結果を示す. 試験期間による変化をみると, 高濃度銅イオン海水では試験後は 2mg/L 程度で, 高濃度銅イオン海水以外の条件では増加の傾向がみられる. 銅イオン高濃度海水の実験では試験片取り出し時にビーカーの底に沈殿している緑色の沈殿物(塩基性炭酸銅や塩基性塩化銅, 塩基性硫酸銅などが考えられる)が高濃度ではない条件の

ものより多いため、銅濃度が減少する理由は沈殿物によるものだと考えられる。りん青銅と無酸素銅で銅イオン濃度に違いはみられなかった。

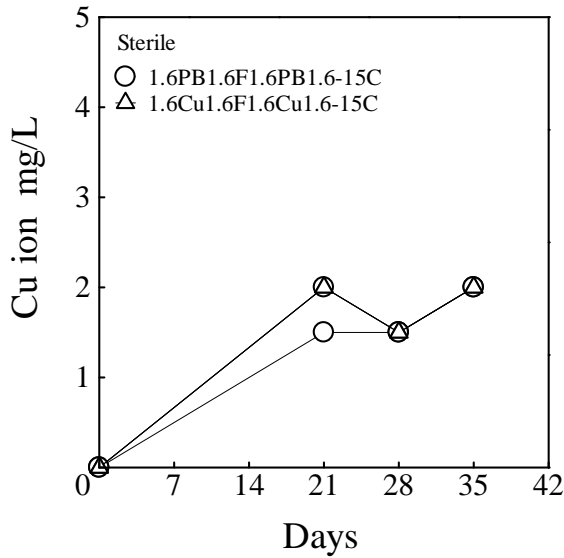


図 3.110 pH 測定結果
(滅菌, 有菌)

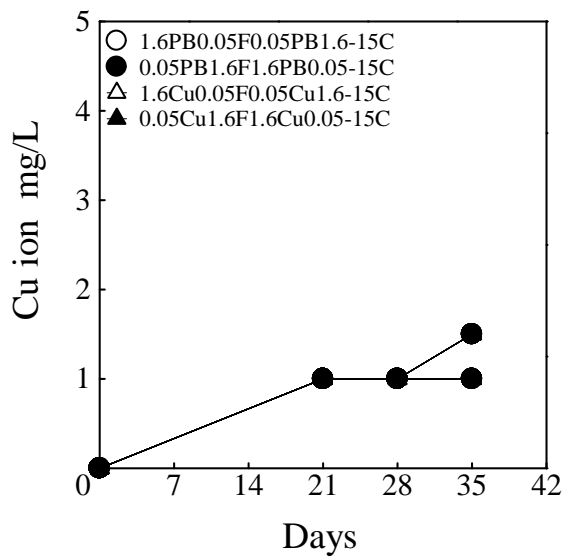


図 3.111 pH 測定結果
(海水側 $R_z=0.05 \mu m$, フィルタ側 $R_z=0.05 \mu m$)

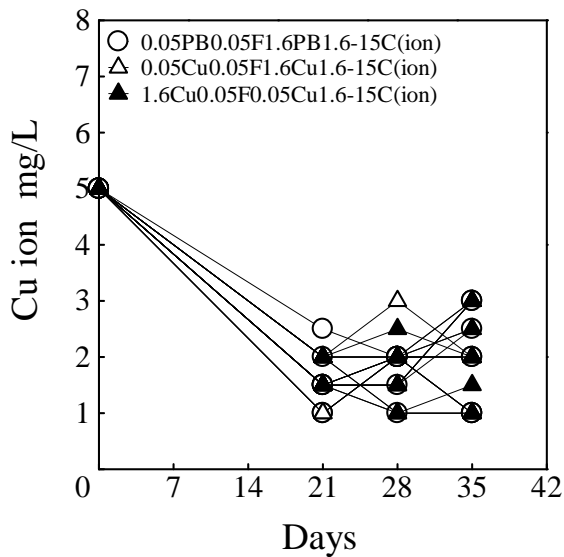


図 3.112 pH 測定結果
(マスク板両面 $R_z=0.05 \mu m$, フィルタ側 $R_z=0.05 \mu m$)

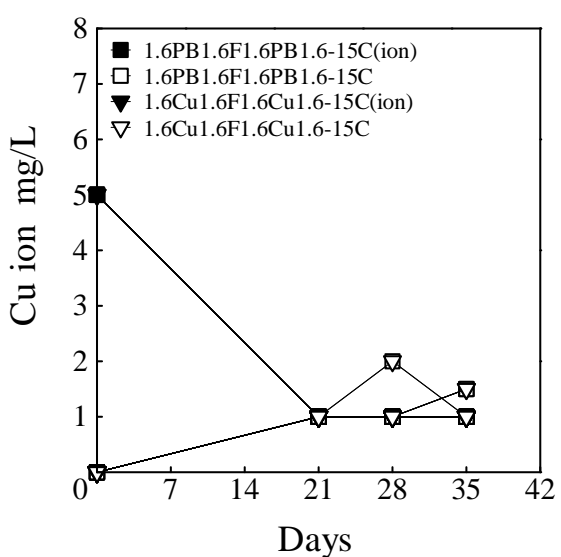


図 3.113 pH 測定結果
(高銅イオン濃度海水, 標準)

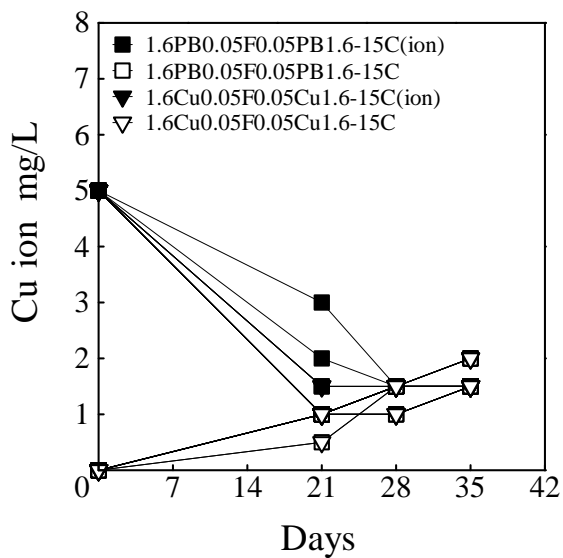


図 3.114 pH 測定結果

(フィルタ側 $Rz=0.05 \mu m$, 高銅イオン濃度海水)

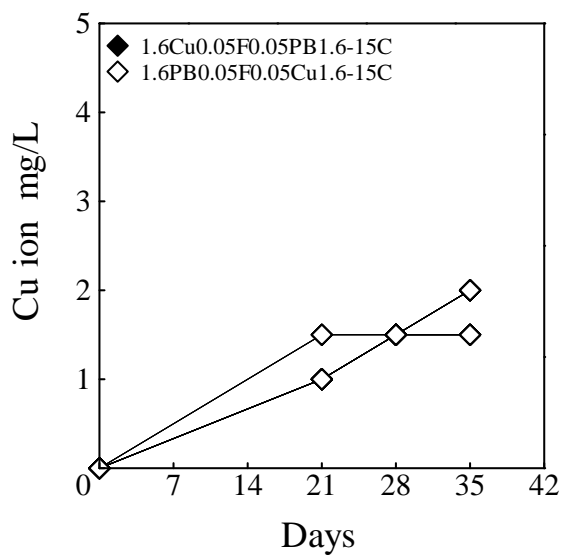


図 3.115 pH 測定結果

(異種金属同士)

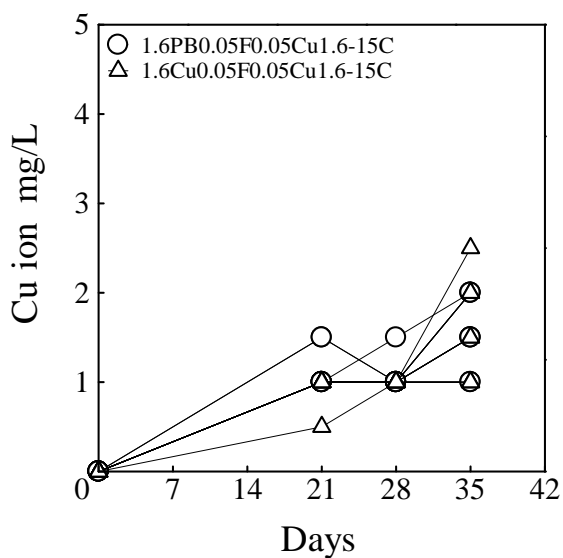


図 3.116 pH 測定結果

(マスク板: 無酸素銅, マスク板: りん青銅)

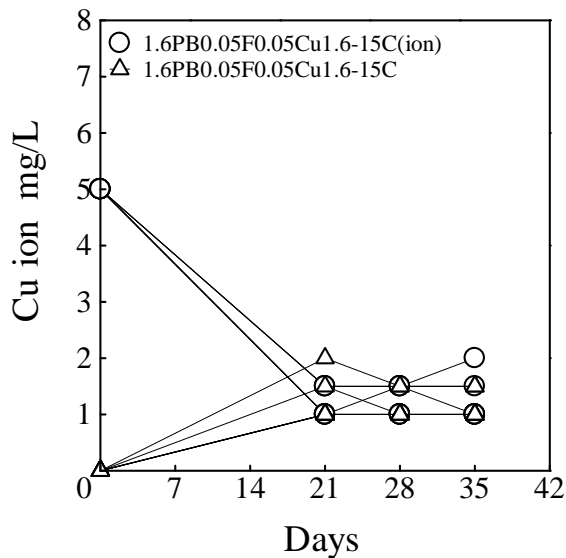


図 3.117 pH 測定結果

(マスク板: りん青銅, 高銅イオン濃度海水)

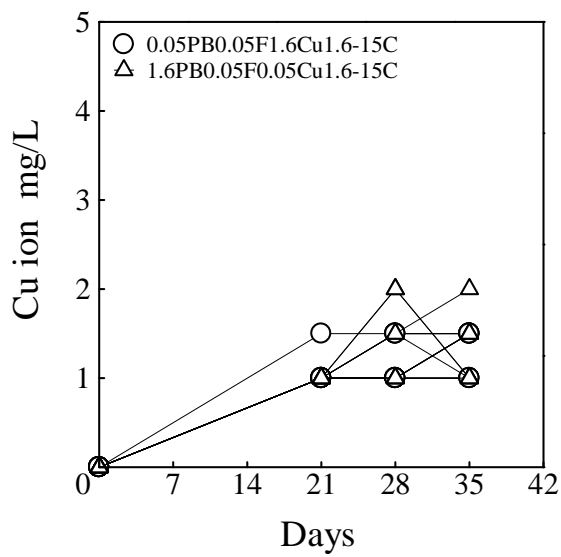


図 3.118 pH 測定結果

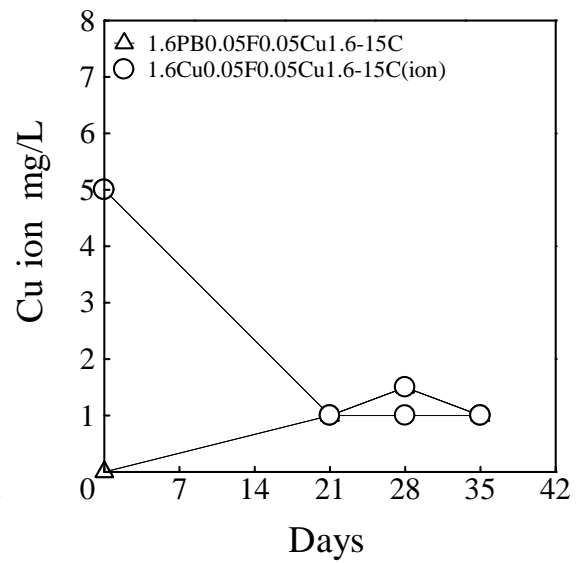


図 3.119 pH 測定結果

(マスク板：りん青銅，マスク板両面 $Rz=0.05 \mu m$) (マスク板：りん青銅，無酸素銅同士)

3.7 微生物の観察

3.7.1 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 3.120, 図 3.121 に示す。試験前海水および試験後海水から球菌と桿菌が観察された。

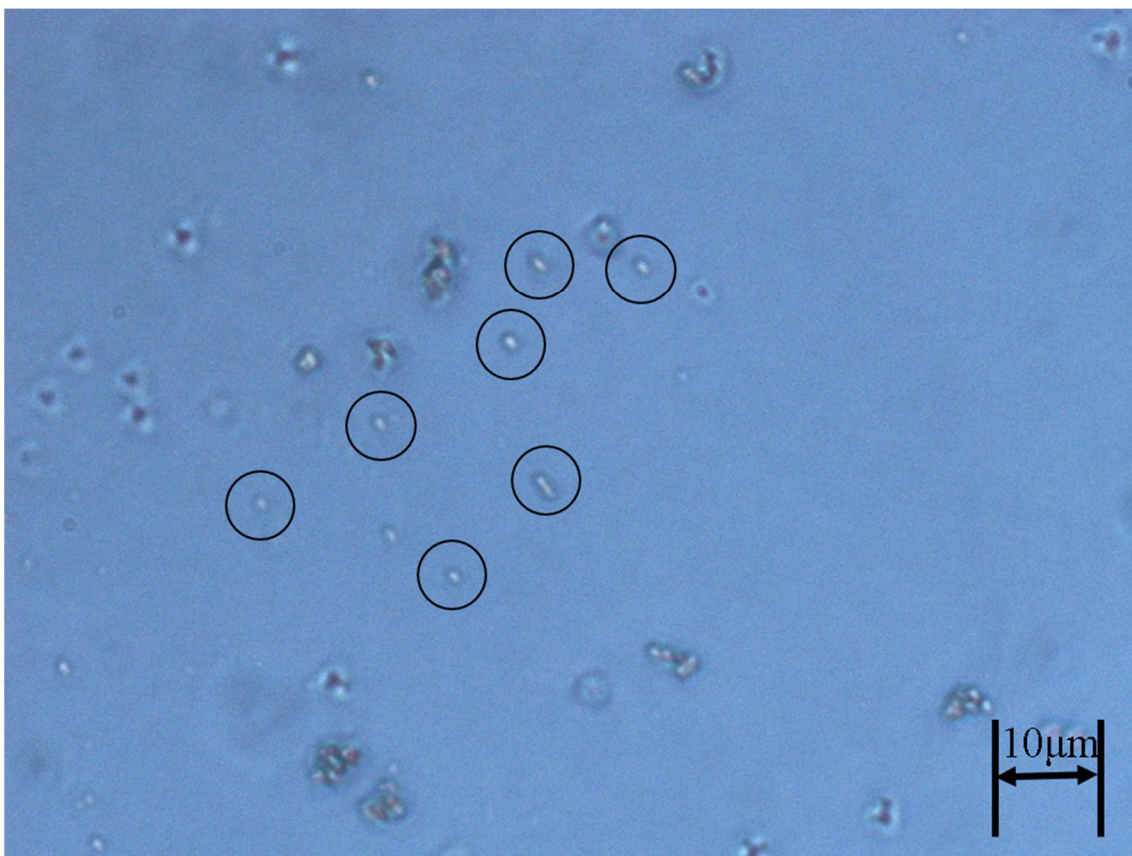


図 3.120 試験前海水で観察された球菌と桿菌

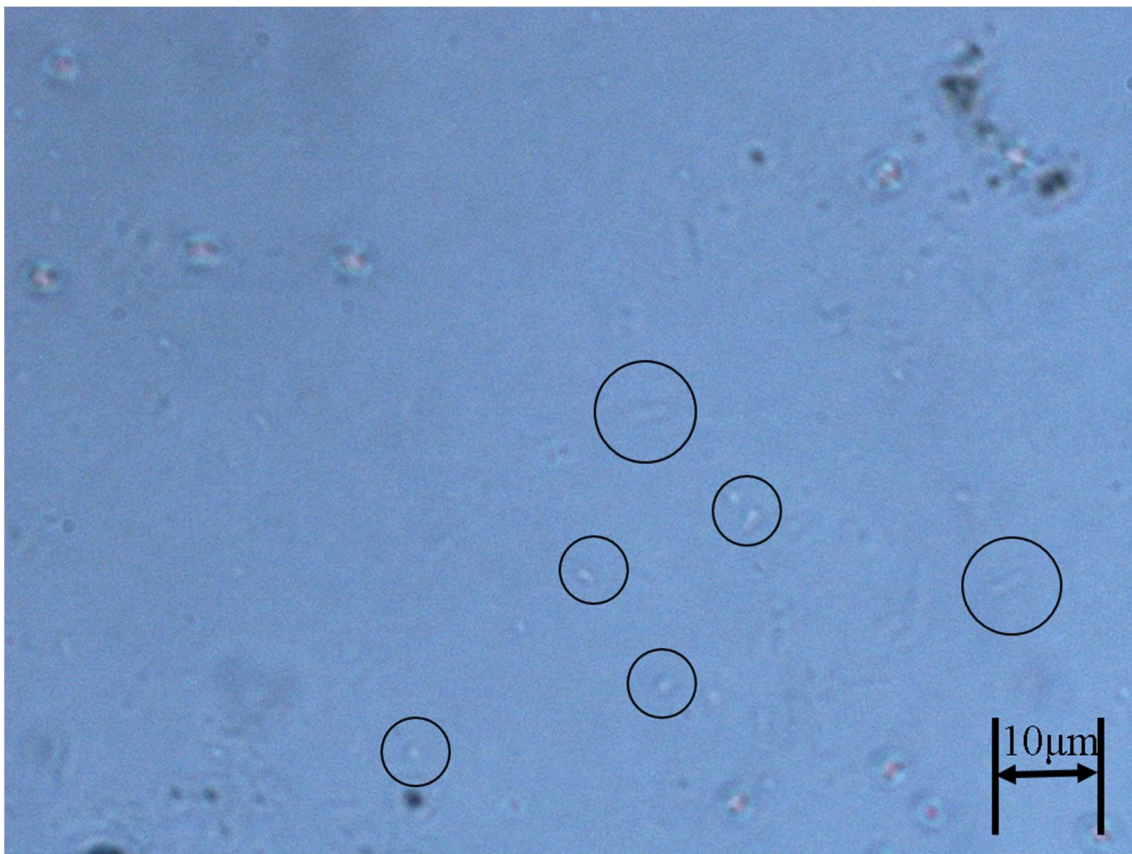


図 3.121 試験後海水で観察された球菌と桿菌（りん青銅, $Rz=1.6$, 試験期間 28 日）

3.7.2 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 3.122～図 3.125 に示す。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。

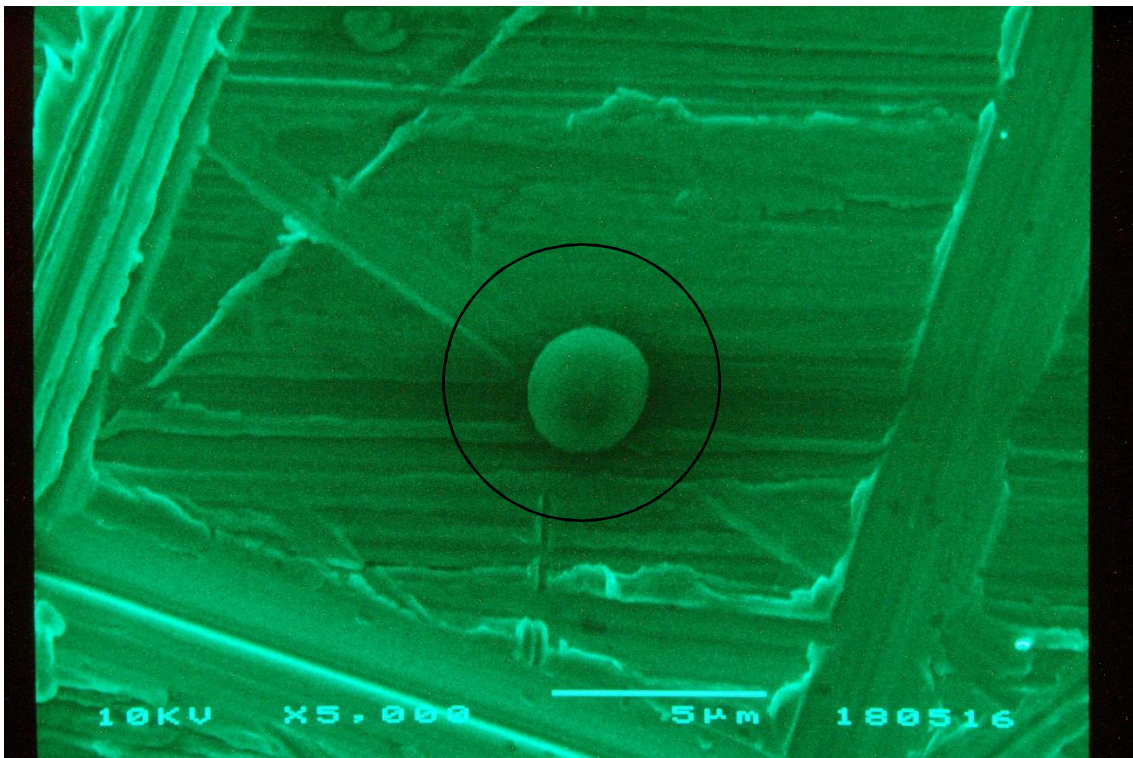


図 3.122 試験前海水で確認された球菌

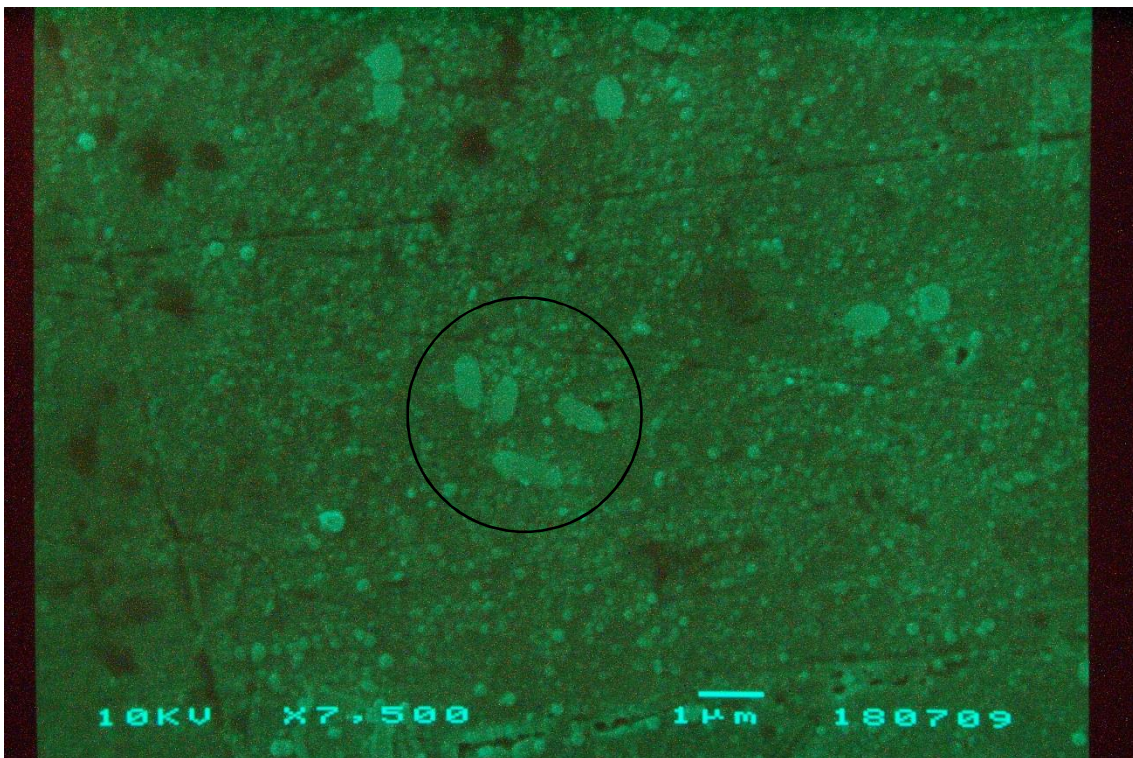


図 3.123 試験後の基板上で確認された短桿菌
(マスク板異種金属実験, りん青銅, 試験期間 21 日)



図 3.124 試験後の基板上で確認された球菌
(マスク板両面 $0.05\mu\text{m}$ 実験, 無酸素銅フィルタ側, 試験期間 35 日)

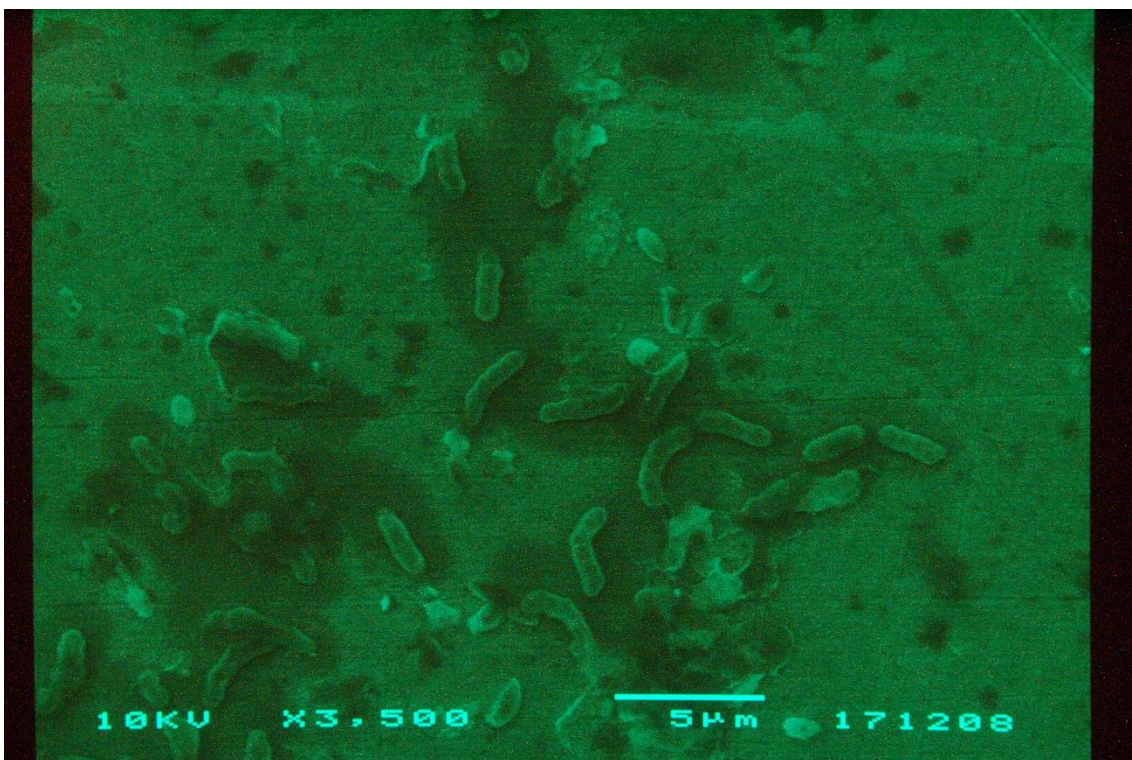


図 3.125 試験後の基板上で確認された桿菌
(異種金属実験, 基板: りん青銅, 試験期間 28 日)

最後に本研究で得られた結果を表 3.11 に示す。

表 3.11 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	1.6PB1.6F 1.6PB1.6-15C	C5191P-H 研磨面	C5191P-H 研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	24.3~ 26.2°C	5日	23.9~ 27.4°C	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6PB1.6F 1.6PB1.6-15C	C5191P-H 研磨面	C5191P-H 研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	25~ 26.9°C	5日	25.8~ 27.4°C	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6PB1.6F 1.6PB1.6-15C	C5191P-H 研磨面	C5191P-H 研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	25.8~ 27.3°C	5日	25.8~ 27.5°C	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6PB1.6F 1.6PB1.6-15C	C5191P-H 研磨面	C5191P-H 研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	26.3~ 27.4°C	5日	24.1~ 27.4°C	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6Cu1.6F 1.6Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	24.3~ 26.2°C	5日	23.9~ 27.4°C	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6Cu1.6F 1.6Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	25~ 26.9°C	5日	25.8~ 27.4°C	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6Cu1.6F 1.6Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	25.8~ 27.3°C	5日	25.8~ 27.5°C	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6Cu1.6F 1.6Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	25~ 27°C	5日	21.5~ 28.9°C	3~ 5週間	基板	3週目
標準試験 高濃度	1.6PB1.6F 1.6PB1.6-15C(ion)	C5191P-H 研磨面	C5191P-H 研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	24.3~ 26.2°C	5日	23.9~ 27.4°C	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6PB1.6F 1.6PB1.6-15C(ion)	C5191P-H 研磨面	C5191P-H 研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	25~ 26.9°C	5日	25.8~ 27.4°C	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6PB1.6F 1.6PB1.6-15C(ion)	C5191P-H 研磨面	C5191P-H 研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	25.8~ 27.3°C	5日	25.8~ 27.5°C	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6PB1.6F 1.6PB1.6-15C(ion)	C5191P-H 研磨面	C5191P-H 研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	26.3~ 27.4°C	5日	24.1~ 27.4°C	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6Cu1.6F 1.6Cu1.6-15C(ion)	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	24.3~ 26.2°C	5日	23.9~ 27.4°C	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6Cu1.6F 1.6Cu1.6-15C(ion)	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	25~ 26.9°C	5日	25.8~ 27.4°C	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6Cu1.6F 1.6Cu1.6-15C(ion)	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	25.8~ 27.3°C	5日	25.8~ 27.5°C	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6Cu1.6F 1.6Cu1.6-15C(ion)	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	25~ 27°C	5日	21.5~ 28.9°C	3~ 5週間	基板	3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
フィルタ側 Rt=0.05 μm	1.6PB0.05F 0.05PB1.6-15C	C5191-H 研磨面	C5191-H 研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	26.9~ 28.6℃	5日	23.3~ 29.4℃	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6PB0.05F 0.05PB1.6-15C	C5191-H 研磨面	C5191-H 研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	28~ 29.4℃	5日	23.2~ 29.2℃	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6PB0.05F 0.05PB1.6-15C	C5191-H 研磨面	C5191-H 研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	27.2~ 29.2℃	5日	23.2~ 27.8℃	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6PB0.05F 0.05PB1.6-15C	C5191-H 研磨面	C5191-H 研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	25.8~ 27.8℃	5日	23.2~ 26.5℃	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6PB0.05F 0.05PB1.6-15C	C5191-H 研磨面	C5191-H 研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	24.5~ 26.1℃	5日	25~ 27.4℃	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6PB0.05F 0.05PB1.6-15C	C5191-H 研磨面	C5191-H 研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	24.1~ 26.5℃	5日	21.5~ 28.9℃	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6PB0.05F 0.05PB1.6-15C	C5191-H 研磨面	C5191-H 研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	22.9~ 26.4℃	5日	21.5~ 28.9℃	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6PB0.05F 0.05PB1.6-15C	C5191-H 研磨面	C5191-H 研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	21.6~ 25℃	5日	21.5~ 28.9℃	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6PB0.05F 0.05PB1.6-15C	C5191-H 研磨面	C5191-H 研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	27.1~ 28.9℃	5日	25.3~ 28.7℃	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6Cu0.05F 0.05Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	26.9~ 28.6℃	5日	23.3~ 29.4℃	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6Cu0.05F 0.05Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	28~ 29.2℃	5日	23.2~ 29.2℃	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6Cu0.05F 0.05Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	27.2~ 29.2℃	5日	23.2~ 27.8℃	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6Cu0.05F 0.05Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	25.8~ 27.8℃	5日	23.2~ 26.5℃	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6Cu0.05F 0.05Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	24.5~ 26.1℃	5日	25~ 27.4℃	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6Cu0.05F 0.05Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	24.1~ 26.5℃	5日	21.5~ 28.9℃	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6Cu0.05F 0.05Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	22.9~ 26.4℃	5日	21.5~ 28.9℃	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6Cu0.05F 0.05Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	21.6~ 25℃	5日	21.5~ 28.9℃	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6Cu0.05F 0.05Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	27.1~ 28.9℃	5日	25.3~ 28.7℃	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6Cu0.05F 0.05Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	23.3~ 26.1℃	5日	23.6~ 27.4℃	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6Cu0.05F 0.05Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	24~ 25.7℃	5日	23.6~ 29.2℃	3~ 5週間	基板	3週目
1.6Cu0.05F 0.05Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	滅菌 15×15mm ²	滅菌 海水	—	—	0日	1	23.6~ 25.3℃	5日	23.6~ 29.3℃	3~ 5週間	基板	3週目	
1.6Cu0.05F 0.05Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	25.5~ 27.4℃	5日	25~ 29.3℃	3~ 5週間	基板	3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
海水側 Rz=0.05 μm	0.05PB1.6F 1.6PB0.05-15C	C5191-H 研磨面	C5191-H 研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	26.9~ 28.6°C	5日	23.3~ 29.4°C	3~ 5週間	基板	3週目
	0.05PB1.6F 1.6PB0.05-15C	C5191-H 研磨面	C5191-H 研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	28~ 29.4°C	5日	23.2~ 29.2°C	3~ 5週間	基板	3週目
	0.05PB1.6F 1.6PB0.05-15C	C5191-H 研磨面	C5191-H 研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	27.2~ 29.2°C	5日	23.2~ 27.8°C	3~ 5週間	基板	3週目
	0.05PB1.6F 1.6PB0.05-15C	C5191-H 研磨面	C5191-H 研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	25.8~ 26.5°C	5日	23.2~ 26.5°C	3~ 5週間	基板	3週目
	0.05PB1.6F 1.6PB0.05-15C	C5191-H 研磨面	C5191-H 研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	24.5~ 26.1°C	5日	25~ 27.4°C	3~ 5週間	基板	3週目
	0.05Cu1.6F 1.6Cu0.05-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	26.9~ 28.6°C	5日	23.3~ 29.4°C	3~ 5週間	基板	3週目
	0.05Cu1.6F 1.6Cu0.05-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	28~ 29.2°C	5日	23.2~ 29.2°C	3~ 5週間	基板	3週目
	0.05Cu1.6F 1.6Cu0.05-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	27.2~ 29.2°C	5日	23.2~ 27.8°C	3~ 5週間	基板	3週目
	0.05Cu1.6F 1.6Cu0.05-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	25.8~ 27.8°C	5日	23.2~ 26.5°C	3~ 5週間	基板	3週目
マスク板両面 0.05 μm実験 高濃度	0.05PB0.05F1.6PB1. 6-15C(ion)	C5191-H 研磨面	C5191-H 研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	25.8~ 29.1°C	5日	23.3~ 29.6°C	3~ 5週間	基板	3週目
	0.05PB0.05F1.6PB1. 6-15C(ion)	C5191-H 研磨面	C5191-H 研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	27.6~ 29°C	5日	23.3~ 29.6°C	3~ 5週間	基板	3週目
	0.05PB0.05F1.6PB1. 6-15C(ion)	C5191-H 研磨面	C5191-H 研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	28.4~ 29.2°C	5日	23.3~ 29.6°C	3~ 5週間	基板	3週目
	0.05PB0.05F1.6PB1. 6-15C(ion)	C5191-H 研磨面	C5191-H 研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	26.4~ 29.6°C	5日	23.3~ 27.4°C	3~ 5週間	基板	3週目
	0.05Cu0.05F1.6Cu1. 6-15C(ion)	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	25.8~ 29.1°C	5日	23.3~ 29.6°C	3~ 5週間	基板	3週目
	0.05Cu0.05F1.6Cu1. 6-15C(ion)	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	27.6~ 29°C	5日	23.3~ 29.6°C	3~ 5週間	基板	3週目
	0.05Cu0.05F1.6Cu1. 6-15C(ion)	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	28.4~ 29.2°C	5日	23.3~ 29.6°C	3~ 5週間	基板	3週目
	0.05Cu0.05F1.6Cu1. 6-15C(ion)	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	26.4~ 29.6°C	5日	23.3~ 27.4°C	3~ 5週間	基板	3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	0日	枚数	温度	日数	温度	日数	析出箇所	析出開始日
滅菌試験	1.6PB1.6F 1.6PB1.6-15C	C5191P-H 研磨面	C5191P-H 研磨面	滅菌 15×15mm ²	滅菌 海水	—	—	0日	1	26.6~ 27.6°C	5日	25.3~ 28.7°C	2~ 4週間	×	×
	1.6Cu1.6F 1.6Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	滅菌 15×15mm ²	滅菌 海水	—	—	0日	1	26.6~ 27.6°C	5日	25.3~ 28.7°C	2~ 4週間	×	×
フィルタ側 Rz=0.05 μm 高濃度	1.6PB0.05F 0.05PB1.6-15C(ion)	C5191-H 研磨面	C5191-H 研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	24.1~ 26.5°C	5日	21.5~ 28.9°C	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6PB0.05F 0.05PB1.6-15C(ion)	C5191-H 研磨面	C5191-H 研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	22.9~ 26.4°C	5日	21.5~ 28.9°C	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6PB0.05F 0.05PB1.6-15C(ion)	C5191-H 研磨面	C5191-H 研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	21.6~ 25°C	5日	21.5~ 28.9°C	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6PB0.05F 0.05PB1.6-15C(ion)	C5191-H 研磨面	C5191-H 研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	27.1~ 28.9°C	5日	25.3~ 28.7°C	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6Cu0.05F 0.05Cu1.6-15C(ion)	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	24.1~ 26.5°C	5日	21.5~ 28.9°C	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6Cu0.05F 0.05Cu1.6-15C(ion)	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	22.9~ 26.4°C	5日	21.5~ 28.9°C	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6Cu0.05F 0.05Cu1.6-15C(ion)	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	21.6~ 25°C	5日	21.5~ 28.9°C	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6Cu0.05F 0.05Cu1.6-15C(ion)	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	27.1~ 28.9°C	5日	25.3~ 28.7°C	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6Cu0.05F 0.05Cu1.6-15C(ion)	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	25.8~ 29.1°C	5日	23.3~ 29.6°C	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6Cu0.05F 0.05Cu1.6-15C(ion)	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	27.6~ 29°C	5日	23.3~ 29.6°C	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6Cu0.05F 0.05Cu1.6-15C(ion)	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	28.4~ 29.2°C	5日	23.3~ 29.6°C	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6Cu0.05F 0.05Cu1.6-15C(ion)	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	26.4~ 29.6°C	5日	23.3~ 27.4°C	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6Cu0.05F 0.05Cu1.6-15C(ion)	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	21.7~ 24°C	5日	20.1~ 27.1°C	3~ 5週間	基板	3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
マスク板:無酸素銅 基板:りん青銅	1.6Cu0.05F0.05PB1.6-15C	C5191P-H 研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	27.1~ 28.6℃	5日	25.1~ 28.7℃	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6Cu0.05F0.05PB1.6-15C	C5191P-H 研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	26.9~ 28.2℃	5日	25~ 28.7℃	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6Cu0.05F0.05PB1.6-15C	C5191P-H 研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	25.3~ 27.4℃	5日	25~ 28.7℃	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6Cu0.05F0.05PB1.6-15C	C5191P-H 研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	25.1~ 27.1℃	5日	23.3~ 27.1℃	3~ 5週間	基板	3週目
マスク板:りん青銅 基板:無酸素銅	1.6PB0.05F0.05Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C5191P-H 研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	27.1~ 28.6℃	5日	25.1~ 28.7℃	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6PB0.05F0.05Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C5191P-H 研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	26.9~ 28.2℃	5日	25~ 28.7℃	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6PB0.05F0.05Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C5191P-H 研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	25.3~ 27.4℃	5日	25~ 28.7℃	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6PB0.05F0.05Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C5191P-H 研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	25.1~ 27.1℃	5日	23.3~ 27.1℃	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6PB0.05F0.05Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C5191P-H 研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	23.3~ 26.1℃	5日	23.6~ 27.4℃	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6PB0.05F0.05Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C5191P-H 研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	24~ 25.7℃	5日	23.6~ 29.2℃	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6PB0.05F0.05Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C5191P-H 研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	23.6~ 25.3℃	5日	23.6~ 29.3℃	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6PB0.05F0.05Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C5191P-H 研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	25.5~ 27.4℃	5日	25~ 29.3℃	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6PB0.05F0.05Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C5191P-H 研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	26.4~ 27.4℃	5日	25.5~ 27.4℃	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6PB0.05F0.05Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C5191P-H 研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	25.9~ 27.3℃	5日	22.5~ 27.1℃	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6PB0.05F0.05Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C5191P-H 研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	25.3~ 27.1℃	5日	22.2~ 27℃	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6PB0.05F0.05Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C5191P-H 研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	23.6~ 25.4℃	5日	21.3~ 26.4℃	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6PB0.05F0.05Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C5191P-H 研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	24.2~ 26.4℃	5日	21.3~ 25.9℃	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6PB0.05F0.05Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C5191P-H 研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	22.6~ 24.9℃	5日	20.1~ 26.6℃	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6PB0.05F0.05Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C5191P-H 研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	22.2~ 24.6℃	5日	20.1~ 27.1℃	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6PB0.05F0.05Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C5191P-H 研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	22.1~ 25.3℃	5日	20.1~ 27.1℃	3~ 5週間	基板	3週目
1.6PB0.05F0.05Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C5191P-H 研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	21.7~ 24℃	5日	20.1~ 27.1℃	3~ 5週間	基板	3週目	
マスク板:りん青銅 基板:無酸素銅 マスク板両面 0.05μm	0.05PB0.05F1.6Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C5191P-H 研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	24.2~ 26.4℃	5日	21.3~ 25.9℃	3~ 5週間	基板	3週目
	0.05PB0.05F1.6Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C5191P-H 研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	22.6~ 24.9℃	5日	20.1~ 26.6℃	3~ 5週間	基板	3週目
	0.05PB0.05F1.6Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C5191P-H 研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	22.2~ 24.6℃	5日	20.1~ 27.1℃	3~ 5週間	基板	3週目
	0.05PB0.05F1.6Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C5191P-H 研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	22.1~ 25.3℃	5日	20.1~ 27.1℃	3~ 5週間	基板	3週目
マスク板:りん青銅 基板:無酸素銅 高濃度	1.6PB0.05F0.05Cu1.6-15C(ion)	C1020- 1/2H研磨面	C5191P-H 研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	26.4~ 27.4℃	5日	25.5~ 27.4℃	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6PB0.05F0.05Cu1.6-15C(ion)	C1020- 1/2H研磨面	C5191P-H 研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	25.9~ 27.3℃	5日	22.5~ 27.1℃	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6PB0.05F0.05Cu1.6-15C(ion)	C1020- 1/2H研磨面	C5191P-H 研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	26.3~ 27.1℃	5日	22.2~ 27℃	3~ 5週間	基板	3週目
	1.6PB0.05F0.05Cu1.6-15C(ion)	C1020- 1/2H研磨面	C5191P-H 研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌 海水	—	—	0日	1	23.6~ 25.4℃	5日	21.3~ 26.4℃	3~ 5週間	基板	3週目

第4章 結論

本研究では無酸素銅とりん青銅を用いた MBD (バイオデポジション) において、滅菌試験での析出の有無の確認、フィルタ側の表面粗さと海水側の表面粗さの影響、試験海水の銅イオン濃度をあらかじめ高めた影響、マスク板両面の表面粗さを小さくした影響、マスク板及び基板を異種金属にした影響、マスク板がりん青銅、基板が無酸素銅で析出が多くなる条件の検討、pH および溶存酸素濃度、銅イオン濃度、関与する微生物についての影響を検討した。

- (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) 海水側およびフィルタ側の表面粗さの析出への影響を検討した結果、りん青銅および無酸素銅ともにフィルタ側の表面粗さが小さい方が海水側より析出量が多くなることがわかった。フィルタ側の表面粗さの方が析出量に影響していると考えられる。
- (3) マスク板両面の表面粗さを $Rz=0.05 \mu m$ にした結果、フィルタ側の表面粗さを $Rz=0.05 \mu m$ にした場合と析出量が変わらないことがわかった。マスク板の海水側と基板のフィルタ側の表面粗さは析出への影響に差がないと考えられる。
- (4) 試験海水の銅イオン濃度をあらかじめ高めた結果、無酸素銅ではフィルタ側の表面粗さが $Rz=1.6 \mu m$ および $Rz=0.05 \mu m$ で MBD が促進されることがわかった。りん青銅では MBD の促進効果が確認できなかった。
- (5) 銅板を異種金属同士にした場合、マスク板がりん青銅、基板が無酸素銅の組み合わせが適していることがわかった。
- (6) マスク板がりん青銅、基板が無酸素銅と無酸素銅同士を比較した結果、マスク板をりん青銅にすると析出量が増えることがわかった。マスク板がりん青銅の場合、フィルタ側の酸化が進まないことが析出量の増加に関係していると思われる。
- (7) マスク板がりん青銅、基板が無酸素銅の条件で銅イオン高濃度海水を使用すると MBD が阻害されたため、銅板の種類や組み合わせによって最適な銅イオン濃度があると考えられる。
- (8) マスク板がりん青銅、基板が無酸素銅の条件でマスク板の表面粗さを $Rz=0.05 \mu m$ にした結果、フィルタ側の表面粗さを $Rz=0.05 \mu m$ にした場合と析出量が変わらないことがわかった。
- (9) マスク板がりん青銅、基板が無酸素銅の条件と無酸素銅同士で銅イオン高濃度海水を比較した結果、現在のところ一番析出が得られる条件は、標準の海水で、マスク板がりん青銅、基板が無酸素銅、フィルタ側の表面粗さが $Rz=0.05 \mu m$ 、海水側の表面粗さが $Rz=1.6 \mu m$ であることがわかった。
- (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, 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) 国際連合「世界人口予測・2017年改訂版[United Nations (2017). World Population Prospects: The 2017 Revision.], 国立研究開発法人 国際農林水産業研究センター | JIRCAS
参考 URL ; https://www.jircas.go.jp/ja/program/program_d/blog/20170626
- (2) EV 普及で銅不足の恐れ～鉱山大手 BHP 幹部, US Frontline News
参考 URL ; <http://usfrontlinenews.com/?p=24716>
- (3) 荻崇：低品位硫化鉱からの銅バイオリーチング, 化学工学会, 研究発表講演要旨集 Vol.2008, p.48, (2008).
- (4) 阪口利文：バイオレメディエーションにおけるバイオミネラリゼーション, 生物工学会誌 Vol.78, No.9, p.405, (2000).
- (5) 小西康裕：好酸性・好熱性古細菌 *Acidianus Brierleyi* による海底熱水鉱床鉱石のバイオリーチング, *Journal of MMIJ* Vol.131, No.12, p.627-633, (2015).
- (6) 小西康裕, 横田勝, 栃原美佐子, 荻崇：金属イオン還元細菌を用いる貴金属・レアメタル等の分離と回収ならびに金属製の粒子触媒の創製, 粉体および粉末冶金, 第 64 巻第 5 号, p.222-229, (2017).
- (7) Mostofinejad.D , Nosouhian.F , Nazari-Monfared.H : Influence of magnesium sulphate concentration on durability of concrete containing micro-silica, slag and limestone powder using durability index, *CONSTRUCTION AND BUILDING MATERIALS*, No.117, p.107-120, (2016).
- (8) J.-M.Fontmorin, Mika Sillanpää : Bioleaching and combined bioleaching/Fenton-like processes for the treatment of urban anaerobically digested sludge: Removal of heavy metals and improvement of the sludge dewaterability, *Separation and Purification Technology*, Vol.156, p.655-664, (2015).
- (9) Andreazza,R, Pieniz,S, Okeke,B.C, Camargo,F.A.O : Evaluation of copper resistant bacteria from vineyard soils and mining waste for copper biosorption, *Brazilian Journal of Microbiology* Vol.42, No.1, p.66-74, (2011).
- (10) Kannan Badri Narayanan, Natarajan Sakthivel : Biological synthesis of metal nanoparticles by microbes, *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol.156, p.1-13, (2010).
- (11) 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).
- (12) 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).
- (13) 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).
- (14) 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).
- (15) 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).

- (16) 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).
- (17) 深見真之：海洋微生物による銅粒子の析出作用，平成 25 年度修士論文，(2014).
- (18) 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).
- (19) 吉川卓哉：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).
- (20) 加藤史也：海洋微生物による銅粒子回収法，平成 27 年度卒業論文，(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) 野口孝生：微生物機能を利用した銅結晶体析出法，平成 29 年度修士論文(2018).
- (23) 野口孝生：微生物機能を利用した銅結晶体析出法，平成 29 年度修士論文，p.9-16, (2018).
- (24) 深見真之：海洋微生物による銅粒子の析出作用，平成 25 年度修士論文，p.36-37, (2014).
- (25) 深見真之：海洋微生物による銅粒子の析出作用，平成 25 年度修士論文，p.37-39, (2014).
- (26) 深見真之：海洋微生物による銅粒子の析出作用，平成 25 年度修士論文，p.42-44, (2014).
- (27) 深見真之：海洋微生物による銅粒子の析出作用，平成 25 年度修士論文，p.45, (2014).
- (28) 深見真之：海洋微生物による銅粒子の析出作用，平成 25 年度修士論文，p.45-46, (2014).
- (29) 三重県水産研究所：浅海定線観測結果，2016 年度，調査地点 8，
参考 URL；(<http://www.pref.mie.lg.jp/suigi/hp/79877017487.htm>)
- (30) Stephen C.Dexter：Marin Corrosion, Metals Handbook Ninth Edition, Volume 13, Corrosion, p.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，p.41-42, (1995).
- (32) 深見真之：海洋微生物による銅粒子の析出作用，平成 25 年度修士論文，p.56-57, (2014).
- (33) 深見真之：海洋微生物による銅粒子の析出作用，平成 25 年度修士論文，p.60-61, (2014).
- (34) 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，p.43-52, (2015).
- (35) 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，p.32-54, (2017).
- (36) 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，p.70-73, p.76-78, (2012).
- (37) 柳田友道：微生物科学 4 生態，学会出版センター，p.54, p.79-82, p.122-125, p.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。研究室配属当初から、度々ご迷惑をかけてしまった私を、終始暖かい助言で御指導をしていただき誠に感謝いたしております。そして、実験に際して惜しみない御指示、御協力をいただいた富川皓生氏、北原浩崇氏、佐藤凌一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。