

令和 2 年度

真鍮を用いた微細銅粒子析出作用の評価

指導教員 松井 正仁 准教授

令和 2 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

佐藤 凌一

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	16
2.2.1 供試材	16
2.2.2 試験片	21
2.3 試験海水	21
2.4 試験方法	23
2.4.1 設置方法	24
2.4.2 試験装置	24
2.4.3 試験記号	25
2.4.4 研磨方法	26
2.4.5 試験手順	26
2.4.5.1 標準試験	26
2.4.5.2 フィルタ側表面粗さの影響	27
2.4.5.3 銅イオン濃度の影響	27
2.4.5.4 真鍮と無酸素銅の組み合わせ試験	27
2.4.5.5 真鍮とりん青銅の組み合わせ試験	27
2.5 析出粒子評価法	27
2.5.1 真鍮に析出した場合の 2 値化手順	28
第 3 章 実験結果および考察	32
3.1 真鍮および無酸素銅の標準試験	32
3.1.1 実験条件	32
3.1.2 実験結果および考察	32
3.2 真鍮および無酸素銅フィルタ側表面粗さの影響	37
3.2.1 実験条件	37
3.2.2 実験結果および考察	38
3.3 銅イオン濃度の影響	45
3.3.1 実験条件	45
3.3.2 実験結果および考察	45
3.4 真鍮と無酸素銅の組み合わせ試験	52
3.4.1 実験条件	52

3.4.2	実験結果および考察	52
3.5	真鍮とりん青銅の組み合わせ試験	62
3.5.1	実験条件	62
3.5.2	実験結果および考察	62
3.6	pH および溶存酸素濃度, 銅イオン濃度の測定	70
3.6.1	pH の測定結果	70
3.6.2	溶存酸素濃度の測定結果	72
3.6.3	銅イオン濃度の測定結果	74
3.7	微生物の観察	76
3.7.1	生物顕微鏡による観察結果	76
3.7.2	SEM による観察結果	82
第 4 章	結論	91
	参考文献	93
	謝辞	95

第1章 緒論

自然環境中の生態系を構成する微生物の活動による腐食により海洋構造物が受ける被害は甚大なものであり、例えば石油関連施設においては原油を供給するオイルパイプラインの操業が、微生物腐食によって停止するという事態も発生している。この被害によって米国が必要とする原油の8%を不足させる事態に及んだと言われており、このように微生物腐食が与える経済的損失は重大であり、損害は世界累計で30~50億ドルにもなると言われている⁽¹⁾。そのため、石油タンク底水を用いた腐食再現試験⁽²⁾のように微生物腐食のリスクを評価する研究では、微生物による腐食のメカニズムを知ることで腐食による事故等を防ぐための研究が行われている。また、深海底鉱物から鉱物を製錬する際に微生物機能を用いるバイオリーチング技術の研究も行われている。現在、世界的な金属資源の需要増大等により金属資源の獲得の競争が激化する中、天然陸上資源の乏しい日本にとって深海底鉱物の重要性は非常に高い。そこでバイオリーチングに着目し、有用金属の浸出・回収に適用することができれば、日本も多大な金属資源の獲得につながると考えられる⁽³⁾。

微生物機能を利用した材料処理の特徴として、①低エネルギー消費、②高エネルギー効率、③低コスト、④機能の多様性といったメリットがある。そのため微生物処理は新しい材料処理法として期待されている⁽⁴⁾。微生物処理に関する近年の研究例では、岡田ら⁽⁵⁾は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して研究を行い、微生物の培養液の流速が大きいほど加工速度が大幅に上昇することを報告している。また、宮野らは構造用材料の溶接部での微生物腐食事例を調べた⁽¹⁾。L. Cancho⁽⁶⁾はバイオリーチングプロセスの金属抽出効率の最適化について研究しており、連続バイオリーチングシステムにより高い濃度で銅を溶解することを可能にした。Helena I.Gomes⁽⁷⁾はスチールスラグからAl, CrおよびVのバクテリアリーチングおよび回収についての研究を行い、金属回収のための工業的な用途拡大の可能性を示している。また、E. Diaz-Tenaら⁽⁸⁾による安定したバイオマシニング技術の研究や、Maria E. Diaz-Martinezら⁽⁹⁾による回路基板からの銀、金および銅のバイオリーチング技術の研究等が行われている。

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⁽¹⁰⁾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。基板の酸化およびMBD試験に最適な温度条件を見出し、MBDによって析出した結晶が純銅の結晶体であることを確認した⁽¹¹⁾。また、MBDの発現の最適な実験方法および条件を考え、再検討したところ、今まで必要とされてきた基板の酸化処理は阻害因子であることを見出した⁽¹²⁾。真鍮同士のMBD試験では試験片サイズ30×30mm²で行ったものでは析出がみられず、真鍮と無酸素銅板を用いた試験では基板に析出するのではなく、真鍮側に析出がみられることが確認された。今までMBDの発現が見られなかった無酸素銅の試験片サイズ15×15mm²も条件によっては析出することを見出した⁽¹³⁾。さらに、海水中の銅イオン濃度が高いほどMBDが発現しやすく、MBDプロセ

スには海水中に生息する球菌・桿菌・短桿菌のいずれかが関与していることを発見した⁽¹⁴⁾。りん青銅を用いた実験では基板に析出したものがEPMA解析により純銅であること、無酸素銅を用いた試験よりも析出粒子のサイズが大きいこと、マスク板と基板のフィルタ側と海水側の表面粗さが小さいほどMBDが促進されることを見出した⁽¹⁵⁾、⁽¹⁶⁾。そして、無酸素銅を用いた実験ではマスク板の海水側の表面粗さはMBDの発現に影響し、基板の海水側の表面粗さは影響しないが、接触面積はMBDに影響することを見出した⁽¹⁷⁾、⁽¹⁸⁾。おもりとして銅板を追加することは析出粒子の増加に適していないことも発見した。また、試験片のクランプ法について検討したところ、クランプ力がMBDに影響することを見出し、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簡易クランプ法として確立した⁽¹⁹⁾、⁽²⁰⁾。溶存酸素濃度の影響、マスク板のフィルタ側と基板のフィルタ側の表面粗さの影響、フィルタのポアサイズの影響を調べた試験ではMBDに関して明確な差はみられないことを確認した⁽²¹⁾。

これまでの研究においてりん青銅と無酸素銅を用いた試験ではりん青銅をマスク板とし、無酸素銅を基板にしたものが無酸素銅同士を用いた試験よりMBDが促進されることが確認された。そこで本研究では金属の組み合わせによるMBDへの影響を調べるため、真鍮を試験片として用い、真鍮と無酸素銅板を用いたMBD試験を行った。真鍮同士の試験片サイズ15×15 mm²のMBD発現の確認、使用する海水の銅イオン濃度を上げた試験、真鍮と無酸素銅の組み合わせ試験、真鍮とりん青銅の組み合わせ試験を行い、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

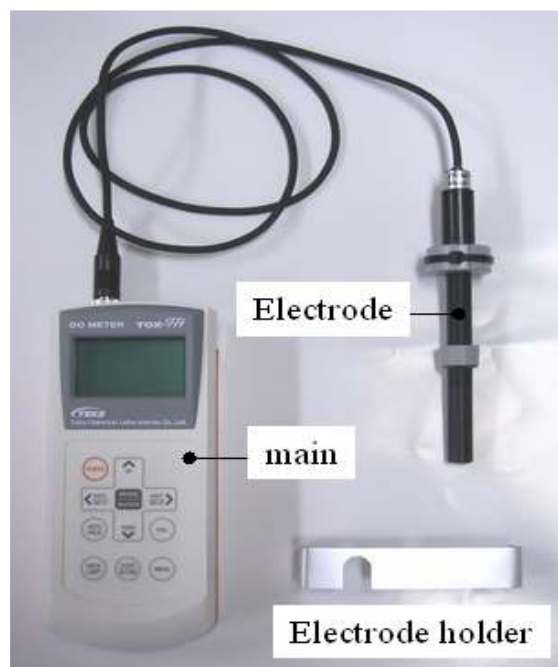


図 2.4 溶存酸素メータの外観写真

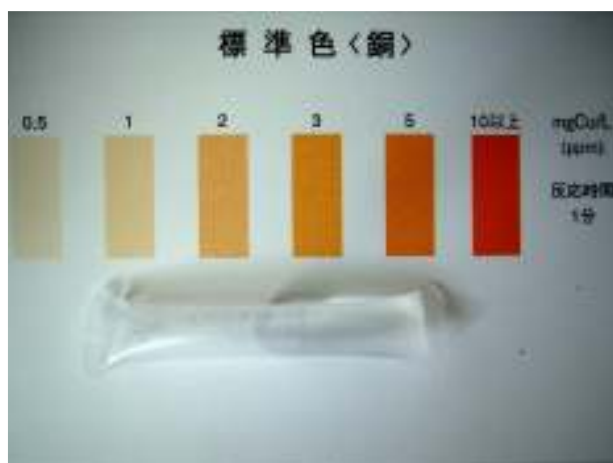


図 2.5 パックテストの外観写真

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 に示す走査型電子顕微鏡 SEM（日立製 S-4000）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

以下の手順で SEM を用いた資料観察を行う。図 2.9～図 2.12 に SEM の各部の説明図を示す。

1. 初めに④[OBJ.APERTURE]スイッチ(HEART・OFF・DEGAS の切り替え) (図 2.9) が常時 HEART であることを確認する。

※各切り替えスイッチはレバーロック式なので必ず引っ張って切り替えること、資料交換棒を曲げないように細心の注意を払うこと。

2. 準備操作として以下のことを確認した後①[DISPLAY POWER]スイッチ (図 2.9) を ON にする。

(a)②[EBAC POWER]のスイッチ (図 2.9) が ON になっていること。

(b)③[DP/TMP],[WATER],[AIR PRES](図 2.9)のランプが点灯していること。

(c)⑤[IP1],[IP2],[IP3](図 2.9)のランプが点灯しており,真空度が下記よりも良いこと。

IP1 $1.5 \times 10^{-7} \text{Pa}$

IP2 $2 \times 10^{-6} \text{Pa}$

IP3 $7 \times 10^{-5} \text{Pa}$

(d)⑨[EVAC](図 2.9)のランプが点灯していること。

(e)⑩[S.C. VACUUM](図 2.9)の HIGH ランプが点灯していること。

3. 資料交換方法は以下の手順に従って行う。

(a)⑧[S.C. AIR LOCK VALVE]スイッチ(図 2.9)が OFF になっていることを確認する。

(b)⑥[SPECIMEN STAGE](図 2.9)が FREE になっていることを確認する。

(c)資料微動装置の⑳各つまみ(図 2.11)の値が装置に記されている値になっていることを確認する。

(d)⑦[S.C./S.E.C.]スイッチ(図 2.9)が S.E.C.になっており, ⑩[S.E.C.VACUUM](図 2.9)の HIGH ランプが点灯していること, ⑱エアロックレバー(図 2.11)が C 側にあることを確認した後, ⑨[AIR]スイッチ(図 2.9)を押す。

(e)資料交換室に空気が入ったら観察する試料をセットする。

(f)⑨[EVAC] (図 2.9)スイッチを押し⑩[S.E.C.VACUUM] (図 2.9)の HIGH ランプが点灯したら⑱エアロックレバー(図 2.11)を O 側にし, 真空シャッターを開き試料を⑲試料交換棒を用いて試料微動装置にセットし⑲試料交換棒(図 2.11)のみを引き出す。

(g)⑱エアロックレバー(図 2.11)を C 側に操作し真空シャッターを閉じる。

4. 資料セット後に真空引きを待つ間で以下の各ファンクションの設定を行う。

a. PF1 キー(図 2.12)を押し, HV(加速電圧)を 10kV に設定する。

b. PF2 キー(図 2.12)を押し, Cond.Lens を 9, Work.Dist を 15mm, Emission を 10 μ A に設定する。

c. PF7 キー(図 2.12)を押し, Number(英数字 6 文字以内)を入力, Auto Increment の ON,OFF の設定, Background Image を OFF に設定する。

- d. PF8 キー(図 2.12)を押し, Photo Speed を 40s に, Film Speed を 100 に設定する
 - e. ファンクション設定後は PF16 キー(図 2.12)を 2 回押す.
5. 観察される像にザラつきやノイズが入り観察が困難になったらフラッシングを行い電子銃の陰極部先端に付着するガス分子を通電し加熱することで除去する. 以下にフラッシングの手順を示す.
- a. PF2 キー(図 2.12)より COLUMN CONDITION を選択し, FLASHING INTENSITY を 2 に設定する.
 - b. ⑩[FLASH STANDBY] (図 2.10)スイッチを押す.
 - c. ⑩[HV] (図 2.10)スイッチを押すことで加速電圧が上昇し Emission 電流が流れ, ガス分子が除去されることでフラッシングが完了する.
- ※フラッシングを行うと約 2 時間は Emission 電流が安定しないので画像に影響が出る場合がある.
6. 加速電圧を印加する
- a. ⑧[S.C AIR LOCK VALVE]スイッチ(図 2.9)を OPEN
 - b. ⑩[HV]スイッチ(図 2.10)を ON
7. ⑭[IMAGE SHIFT] (図 2.10)をリセットする.
8. 像観察・写真撮影は以下の手順で行う
- a. 撮影視野を資料移動の⑳各つまみ(図 2.11)を使い決定する.
 - b. ⑮[MAGNIFICATION]つまみ(図 2.10)を使い倍率を 1 万倍に決定する.
 - c. ⑰[FOCUS]つまみ(図 2.10)で像を見ながらフォーカスを合わせる.
 - d. 撮影に適した明るさ, コントラストになるよう⑬[CONTRAST]・[BRIGHTNESS] (図 2.10)のボタンを用いて調整する.
 - e. カメラのレリーズスイッチを押しながらスライドさせロックし, SEM 本体の DIRECT スイッチを押し 40 秒かけて画像をスキャンする. スキャンが完了するとピーと音がするのでレリーズスイッチを解除する.
 - f. 撮影した画像は EOS Utility ソフトによって PC デスクトップ上の SEM Photos のファイルに保存されているので micro USB を用いて画像を保存する.



- | | |
|----------------------------------|----------------------------|
| ①[DISPLAYPOWER]スイッチ | ②[EVAC POWER]スイッチ |
| ③[DP/TMP],[WATER],[AIR PRES.]ランプ | ④[OBJ.APERTURE]スイッチ |
| ⑤[IP1],[IP2],[IP3]ランプ | ⑥[SPECIMENSTAGE]スイッチ |
| ⑦[S.C.] [S.E.C.]スイッチ | ⑧[S.C. AIR LOCK VALVE]スイッチ |
| ⑨[EVAC]・[AIR] スイッチ | ⑩[S.C. VACUUM] |

図 2.9 SEM 各部の説明図



- ⑪[HV]・[FLASH STANDBY]スイッチ ⑫[ABC]スイッチ
 ⑬[CONTRAST]・[BRIGHTNESS] ⑭[IMAGE SHIFT]
 ⑮[MAGNIFICATION] ⑯[STIGMA/ALIGNMENT]
 ⑰[FOCUS]

図 2.10 SEM 各部の説明図



⑱エアロックレバー

⑲資料交換棒

⑳各つまみ

図 2.11 試料微動装置の外観写真



図 2.12 キーボードの外観写真



図 2.13 表面粗さ計の外観写真

試験片表面の凹凸を測定する方法としては，図 2.13 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 2.14 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，顕微鏡用デジタルカメラ（Nikon 製 DS-L1）で映像化して観察した．また観察された映像は CF を通して microSD に画像として保存し PC 内に保存した．

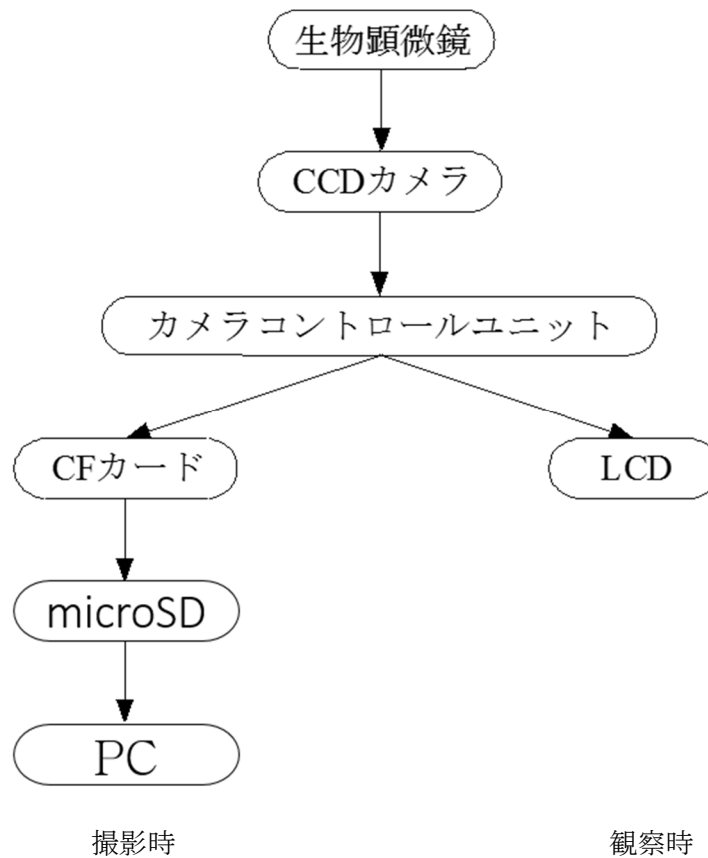


図 2.14 生物顕微鏡による観察システムの系統図

本研究の海水中の微生物の観察に使用した生物顕微鏡⁽²²⁾CCDカメラの取り付け方法⁽²³⁾生物顕微鏡の観察方法⁽²⁴⁾については野口に基づいて行った。

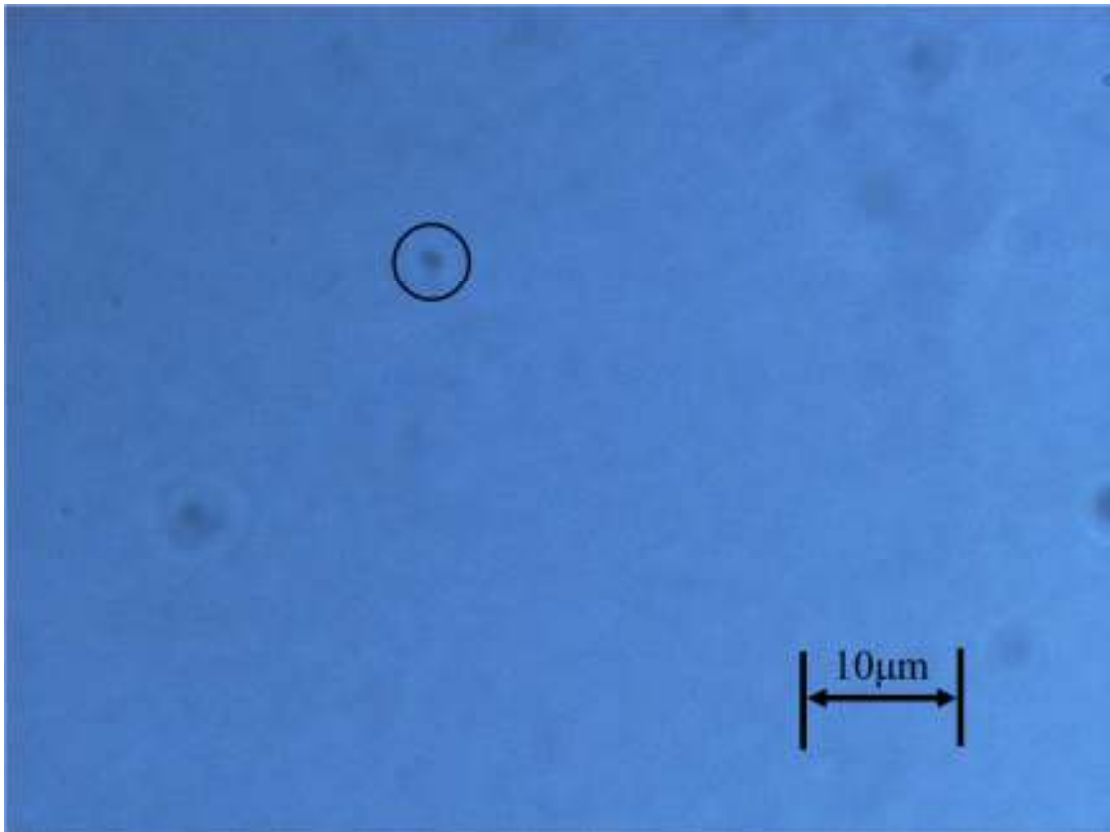


図 2.15 試験後海水で確認された微生物

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 2.15 に示す。

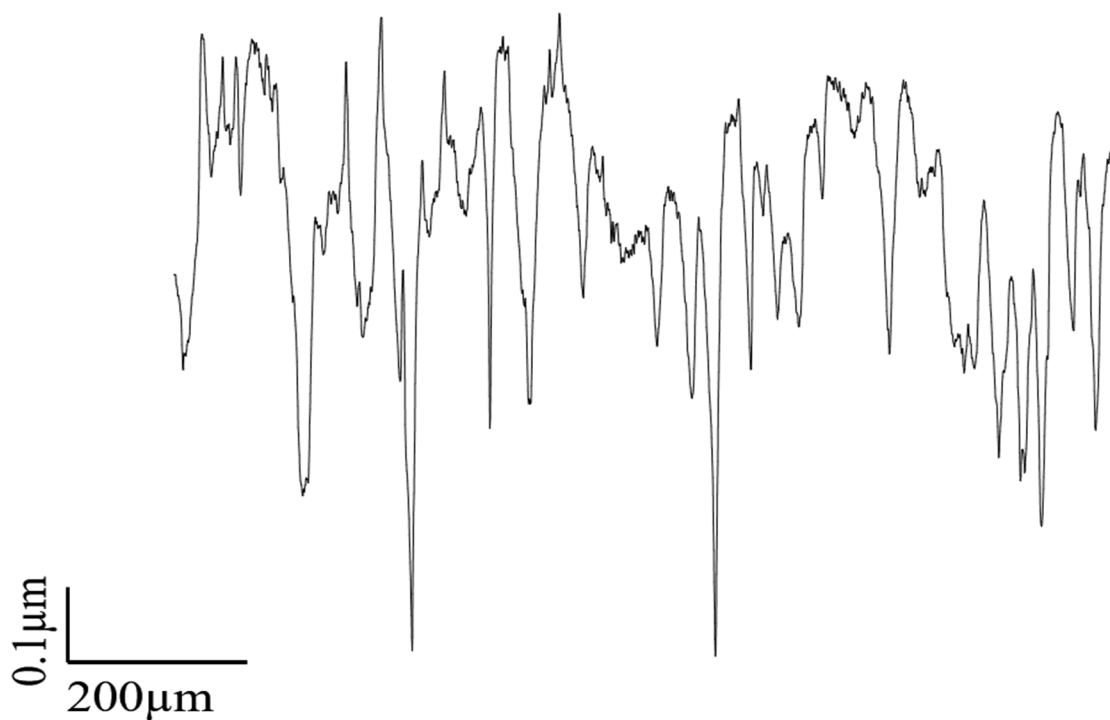
図 2.16 に金属顕微鏡による観察システムの系統図を示す。このシステムは金属顕微鏡、CCD カメラ (Nikon 製 DS-5M) , カメラコントロールユニット (Nikon 製 DS-L1) , パーソナルコンピュータによって構成されている。パーソナルコンピュータの画像解析ソフト WinROOF Ver.5.04 (三谷商事製) を用いることによって画像処理を行うことができる。

表 2.1 無酸素銅の化学的性質

成分 材質	Cu/%
C1020-1/2H	99.99

表 2.2 無酸素銅の機械的性質

特性 材質	引張り強さ /MPa	全伸び /%	表面粗さ Rz / μm	
			0°	90°
C1020-1/2H	275	29	0.9	1.0

図 2.17 C1020-1/2H 材の表面粗さ測定結果 (0° ; $Rz=0.9\mu\text{m}$)

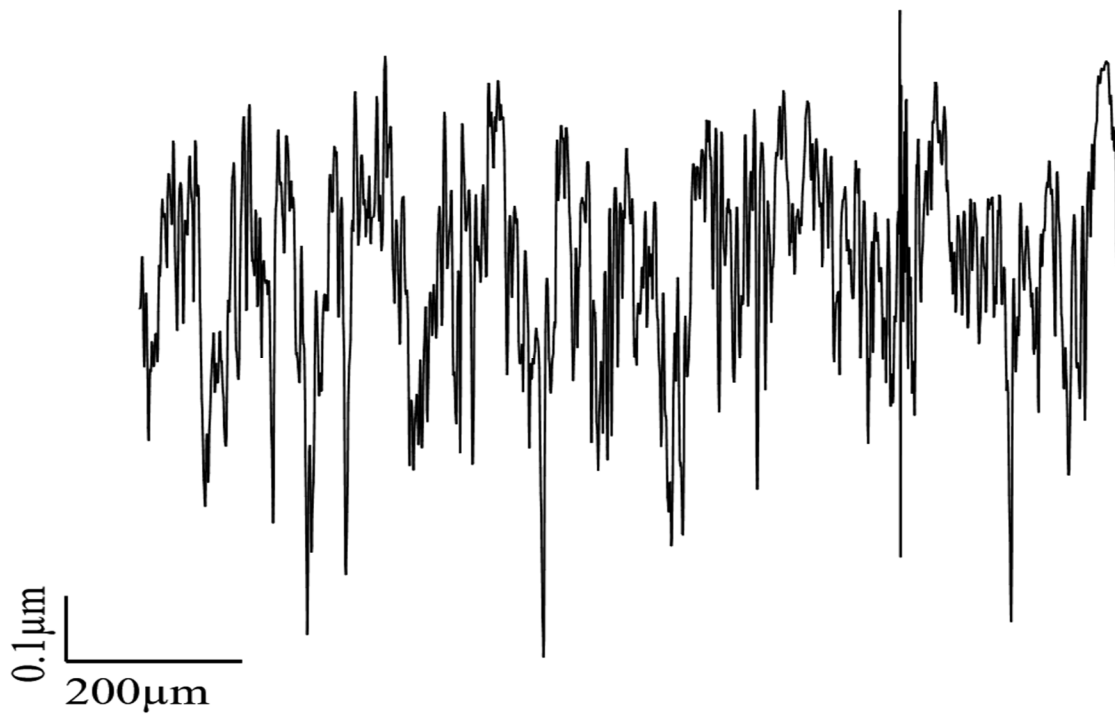


図 2.18 C1020-1/2H 材の表面粗さ測定結果 (90° ; $R_z=1.0\mu\text{m}$)

表 2.3 真鍮の化学的性質

成分 材質	Cu/%	Pb/%	Fe/%	Zn/%
C2801-1/4H	60.9	0.00	0.00	REM

表 2.4 真鍮の機械的性質

特性 材質	引張り強さ /MPa	全伸び /%	表面粗さ R_z / μm	
			0°	90°
C1020-1/2H	398	46	0.2	0.8

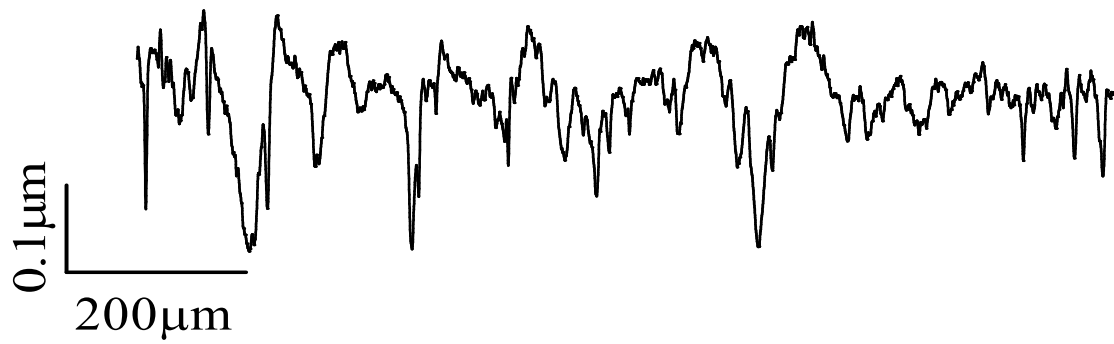


図 2.19 C2801-1/4H 材の表面粗さ測定結果 (0° ; $Rz=0.2\mu\text{m}$)

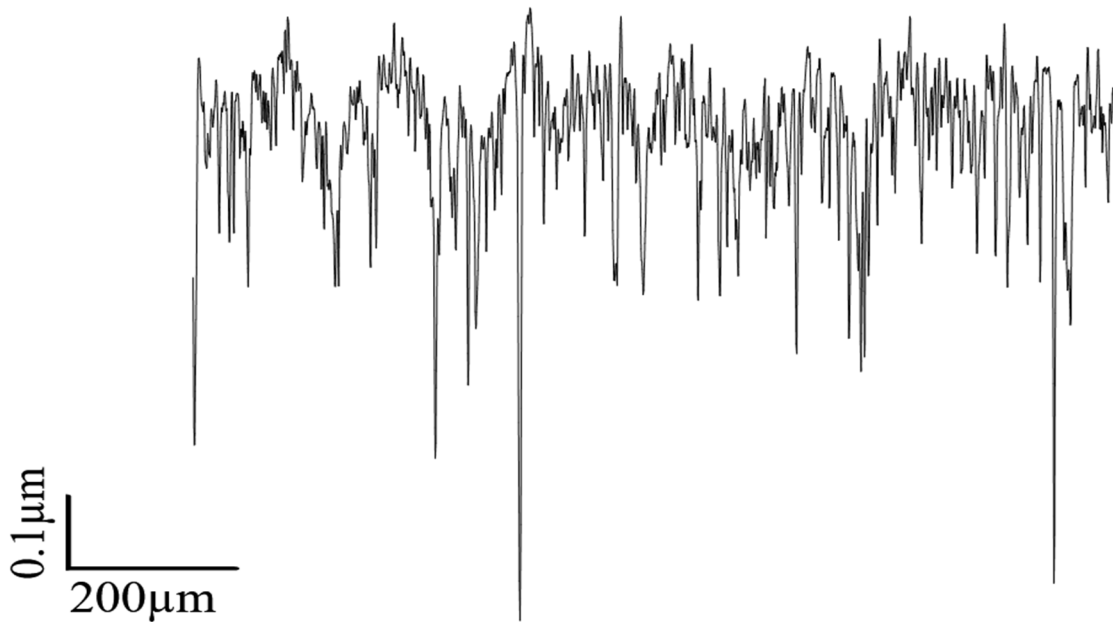


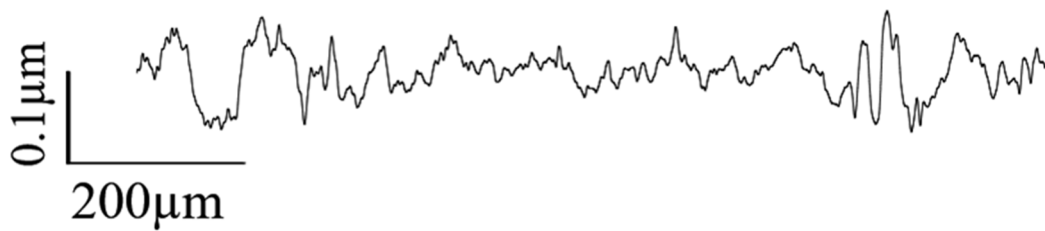
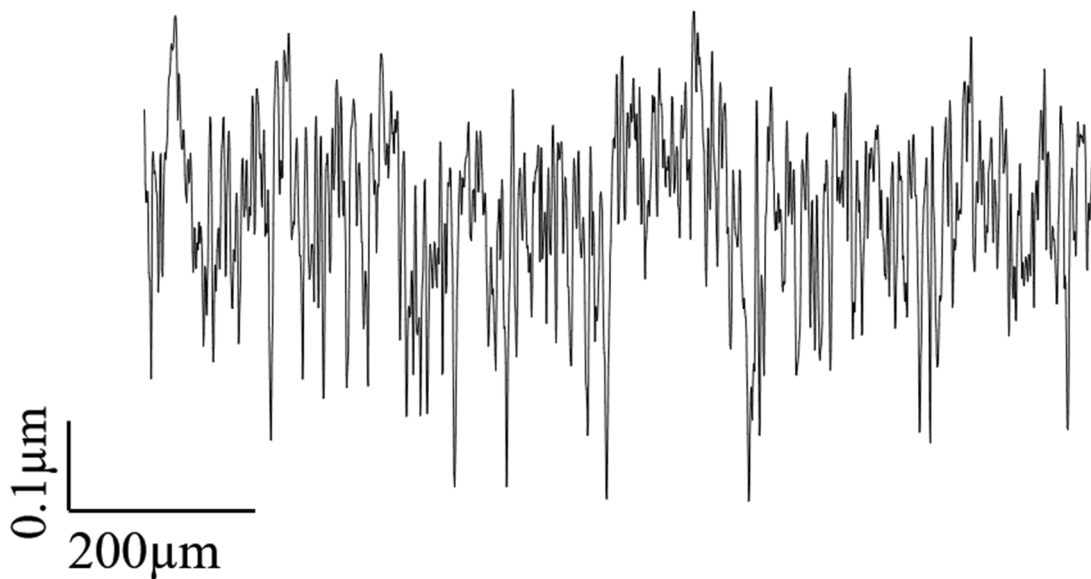
図 2.20 C2801-1/4H 材の表面粗さ測定結果 (90° ; $Rz=0.8\mu\text{m}$)

表 2.5 りん青銅の化学的性質

成分 材質	P/%	Fe/%	Cu/%	Zn/%	Sn/ %	Pb/%
C5191P-H	0.25	<20ppm		<30ppm	6.35	<0ppm

表 2.6 りん青銅の機械的性質

特性 材質	引張り強さ /MPa	全伸び /%	表面粗さ Rz / μm	
			0°	90°
C5191P-H	602	14.4	0.1	0.6

図 2.21 C5191P-H の表面粗さ測定結果 (0° ; $Rz = 0.1 \mu\text{m}$)図 2.22 C5191P-H の表面粗さ測定結果 (90° ; $Rz = 0.6 \mu\text{m}$)

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．本研究でを使用した試験片の寸法を図 2.23 に示す．

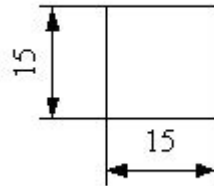


図 2.23 試験片寸法

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 2.24 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⁽³¹⁾ (<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⁽³²⁾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 2.7 に三重県水産研究所浅海定線観測結果（2018 年度年間平均値）を示す．



図 2.24 海水の採取場所

表 2.7 三重県水産研究所浅海定線観測結果 (2018 年度年間平均値)

水温	(°C)	19.58
塩分	(‰)	28.69
DO	(ppm)	8.19
pH		8.28
COD	(ppm)	1.00
NH ₄ -N	(μg-at./l)	0.55
NO _{2,3} -N	(μg-at./l)	3.4
DIN	(μg-at./l)	3.9
PO ₄ -P	(μg-at./l)	0.28

※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 2.8 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⁽³³⁾を表 2.9 に示す．

表 2.8 海水の成分表

成分	濃度 (g/kg)
Na ⁺	9.20
K ⁺	0.333
Mg ²⁺	1.10
Ca ²⁺	0.35
Sr ²⁺	0.0068
Cl ⁻	16.54
Br ⁻	0.057
F ⁻	0.00086
HCO ₃ ⁻	0.12
SO ₄ ²⁻	2.32
B(OH) ₃	0.0034

表 2.9 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	15.86
Na ⁺	10.76	8.82
SO ₄ ²⁻	2.71	2.22
Mg ²⁺	1.29	1.06
Ca ²⁺	0.41	0.34
K ⁺	0.39	0.320
HCO ₃ ⁻	0.14	0.11
Br ⁻	0.067	0.055
Sr ²⁺	0.008	0.0066
B ³⁺	0.004	0.0033
F ⁻	0.001	0.00082
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 2.25 に示す。

今回、無酸素銅、りん青銅、真鍮を用いた MBD (バイオデポジション) において、標準試験、フィルタ側表面粗さの影響、真鍮と無酸素銅の組み合わせ試験、真鍮とりん青銅の組み合わせ試験、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。

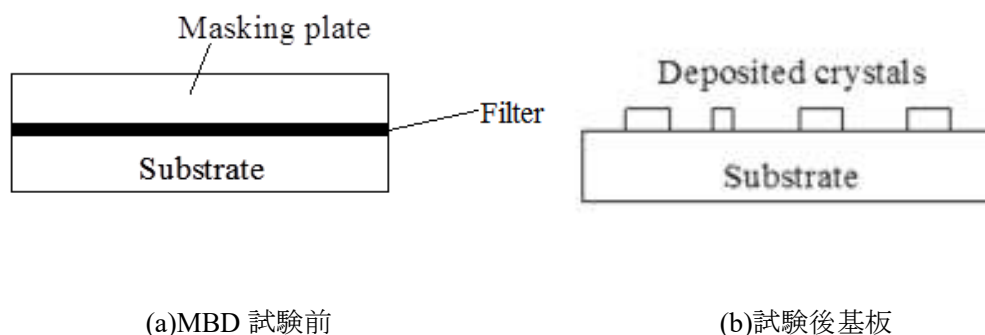


図 2.25 MBD の説明図

2.4.1 設置方法

今回の実験では、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。

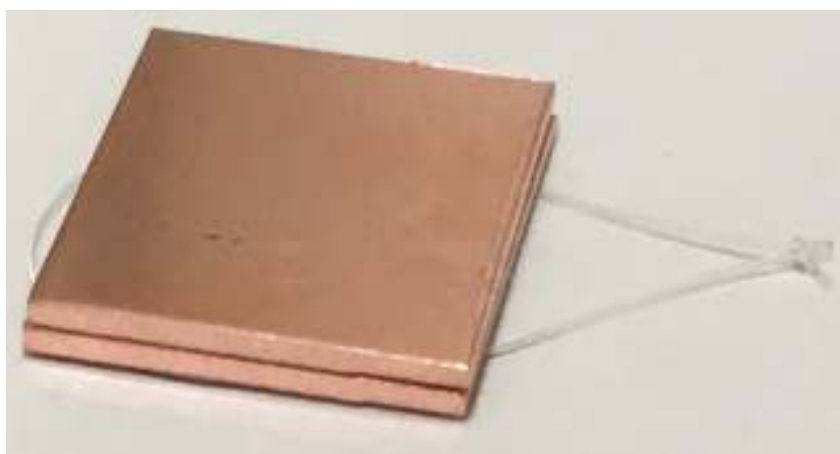


図 2.26 設置の外観写真

2.4.2 試験装置

試験容器には 100mL ビーカーを用いた。その中に用意した海水を 80mL 入れ、試験片をビーカーの底に浸漬した。海水の蒸発を防ぐため、ビーカー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。

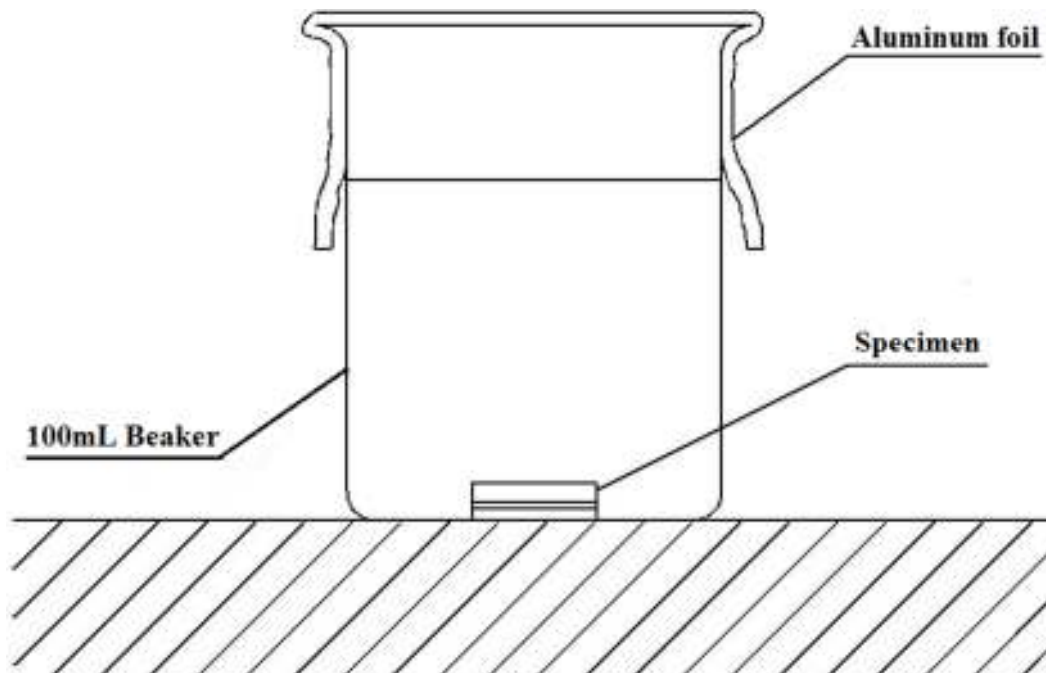


図 2.27 MBD 試験装置概略図

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。

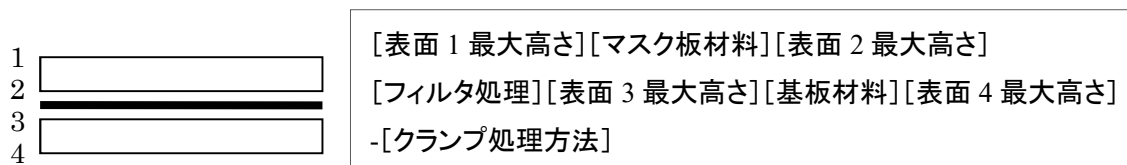


図 2.28 試験記号表記方法

(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 $Rz=1.0\mu\text{m}$ の圧延面であることを示す。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乗せることを示す。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 2.10 に示す。

表 2.10 処理条件の記号表記

	記号	意味
最大高さ (μm)	(/)	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	C	リング状の釣り糸の上に乗せる
	15	試験片サイズ $15\times 15\text{mm}^2$
	(ion)	銅イオン濃度を高めた海水を使用

2.4.4 研磨方法

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⁽³⁴⁾の方法で行った。

2.4.5 試験手順

2.4.5.1 標準試験

- ① 各試験条件につき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 $0.22\mu\text{m}$) 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。

2.4.5.2 フィルタ側表面粗さの影響

標準試験の手順⑥の際にマスク板および基板のフィルタ側の表面粗さを $Rz=0.05\mu\text{m}$ にし、海水側を $Rz=1.6\mu\text{m}$ にして実験を行う。

2.4.5.3 銅イオン濃度の影響

標準試験の手順⑥の際にマスク板および基板のフィルタ側の表面粗さを $Rz=0.05\mu\text{m}$ にし、海水側を $Rz=1.6\mu\text{m}$ にするが、海水は、藤井⁽³⁵⁾の方法により銅イオン濃度を高めたものを用いて実験を行う。

2.4.5.4 真鍮と無酸素銅の組み合わせ試験

標準試験の手順⑥の際にマスク板および基板のフィルタ側の表面粗さを $Rz=0.05\mu\text{m}$ にし、海水側を $Rz=1.6\mu\text{m}$ にする。マスク板と基板で2種類の金属を組み合わせ実験を行う。その際、用いる金属は真鍮と無酸素銅である。

2.4.5.5 真鍮とりん青銅の組み合わせ試験

標準試験の手順⑥の際にマスク板および基板のフィルタ側の表面粗さを $Rz=0.05\mu\text{m}$ にし、海水側を $Rz=1.6\mu\text{m}$ にする。マスク板と基板で2種類の金属を組み合わせ実験を行う。その際、用いる金属は真鍮とりん青銅である。

2.5 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 2.30 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 を用いた無酸素銅での画像処理は好田⁽³⁶⁾に基づいて行った。真鍮では析出粒子がみられない場合は無酸素銅と同様に画像処理すればよいが、析出粒子が見られる場合の画像処理方法は異なるので画像処理方法を以下に示す。取り出した試験片の析出粒子測定箇所を図 2.31 に、画像処理前と画像処理後の写真をそれぞれ図 2.32, 図 2.33 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 4.90mm^2 である。

2.5.1 真鍮に析出した場合の2値化手順

無酸素銅と同様に「明るさ+70」、「コントラスト+70」で画像処理を行ったものを図 2.34 に示す。図 2.32 の原画像からわかるように析出粒子が正常にカウントできていないことがわかる。したがって析出粒子がみられるときは「明るさ+40」に変更して画像処理を行うこととした。画像処理後の画像が図 2.33 である。析出粒子が正常にカウントできていることがわかる。そこで「明るさ+40」、「コントラスト+70」の2値化手順を以下に示す。

- ①PC 上で WinROOF を起動する。
- ②撮影した画像を WinROOF に取り込む。取り込まれた画像を図 2.32 に示す。
- ③メニュー「画像処理」の「モノクロ画像化」を実行し、モノクロ画像を作成する。
- ④「画像処理」の「演算」の中の「加算」を実行し、モノクロ画像同士を「1回」加算する。
- ⑤「画像処理」の「強調」の中の「明るさ・コントラスト」を「明るさ+40」、「コントラスト+70」に設定し実行する。
- ⑥「2値処理」の「自動2値処理」を実行し、「条件設定」の「抽出領域の明暗」を「暗い領域」に、「対象濃度範囲」を「0~255」(全範囲)に設定する。「しきい値決定方法」の中から「判別分析法」を選び実行すると2値化される。
- ⑦「2値処理」の「孤立点除去(明るい点)」、「クロージング」(実行回数1回)、「オープニング」(実行回数1回)、「穴埋め」を順に実行する。この時の2値化した画像を図 2.33, 図 2.34 に示す。
- ⑧「環境」の「キャブレション」を実行し、1画素あたりの実際の長さを登録、設定する。登録は1度行えば、2回目以降は設定するだけでよい。
- ⑨「計測」の「形状特徴」を実行し、粒子数と粒子面積を測定する。



図 2.30 画像処理システムの外観写真

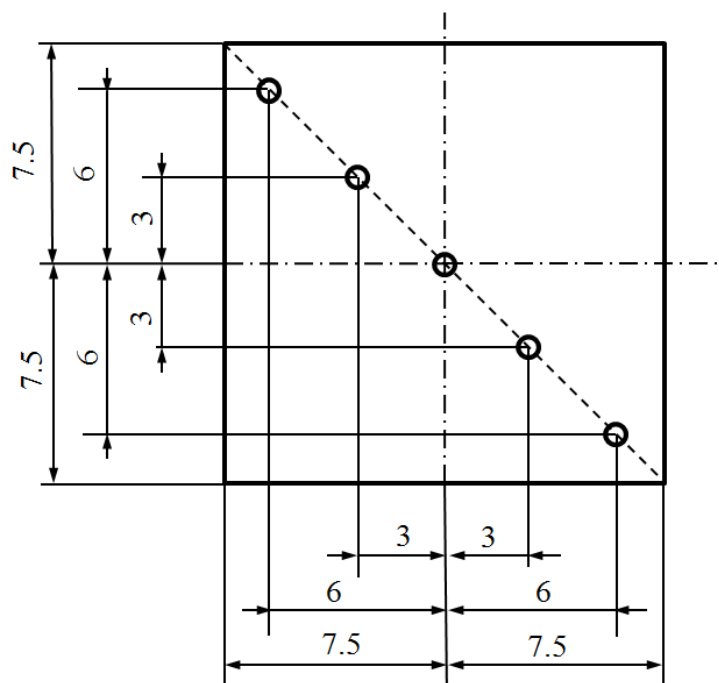


図 2.31 析出粒子測定箇所

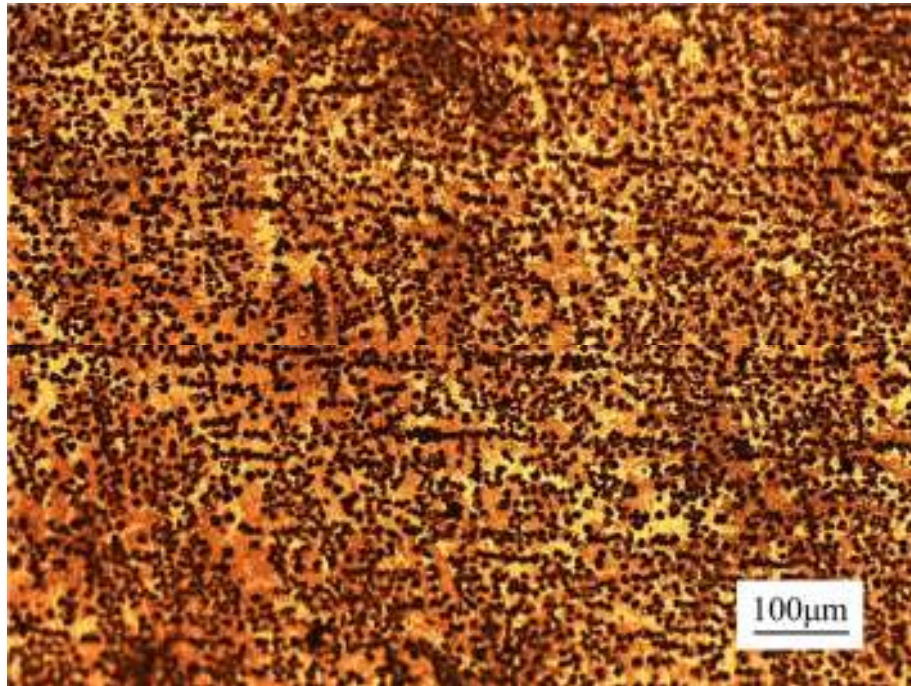


図 2.32 画像処理前（基板真鍮試験，真鍮，試験期間 21 日）

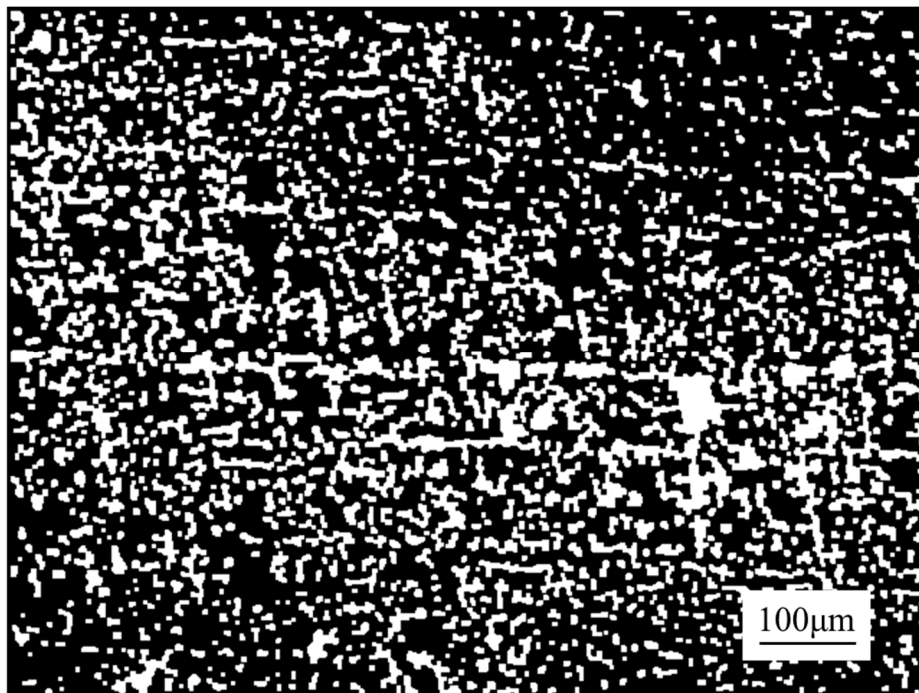


図 2.33 2 値画像 明るさ+40 コントラスト+70
（基板真鍮試験，真鍮，試験期間 21 日）

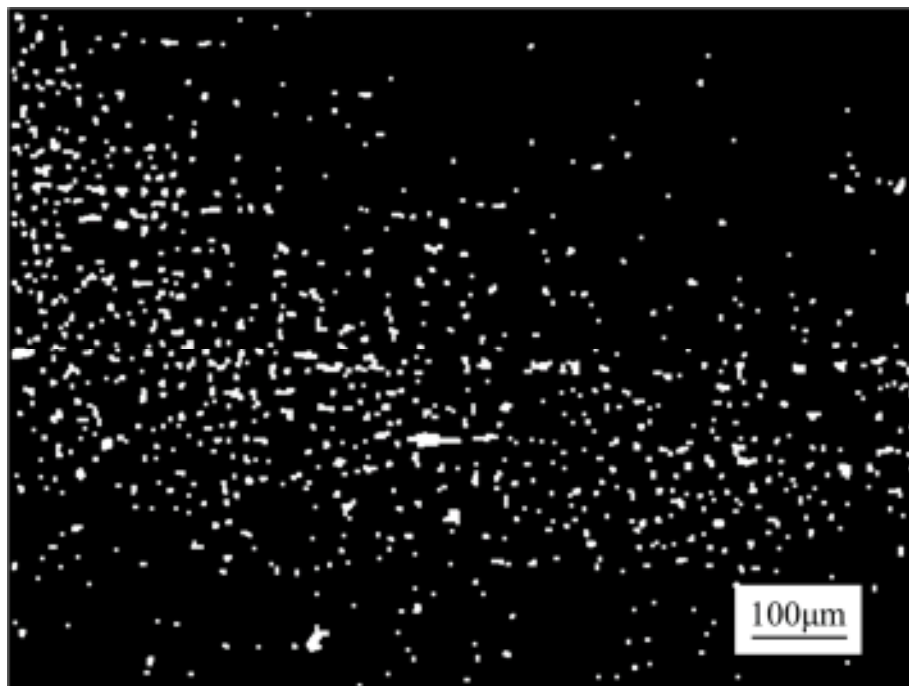


図 2.34 2 値画像 明るさ+70 コントラスト+70
(基板真鍮試験, 真鍮, 試験期間 21 日)

第3章 実験結果および考察

これまで無酸素銅，りん青銅を用いた MBD 試験では銅粒子の析出が確認された。銅を含む合金であれば条件によっては銅粒子が析出するのではないかと考え，今回は真鍮を用いて試験を行った。

3.1 真鍮および無酸素銅の標準試験

3.1.1 実験条件

真鍮および無酸素銅でマスク板と基板の両面の表面粗さを $R_z=1.6\mu\text{m}$ にしたものを標準とし，実験を行った。試験条件を表 3.1 に示す。

3.1.2 実験結果および考察

図 3.1 に真鍮標準の試験後の試験片写真，図 3.2 に無酸素銅標準の試験後の試験片写真を示す。無酸素銅標準での試験では基板上に析出粒子が確認できるが，真鍮標準では確認できない。無酸素銅では試験片の外周部は腐食しているが，真鍮では全体的に腐食している。腐食生成物として，酸化銅，水酸化銅，塩基性炭酸銅などが考えられる⁽³⁷⁾。

図 3.3 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。真鍮標準では析出は見られず，無酸素銅標準では析出量は週を重ねるごとに増加する傾向が見られる。

図 3.4 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。1 回目と同様に真鍮標準では析出は見られず，無酸素銅標準では析出量は週を重ねるごとに増加する傾向が見られる。

図 3.5 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。真鍮標準では析出が見られず，無酸素銅標準では析出は見られるものの 1 回目，2 回目のように週を重ねるごとに析出量が増加する傾向は見られない。

図 3.6 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。真鍮標準では析出が見られない。無酸素銅標準では 4 週目の析出があまり見られない。

図 3.7 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。真鍮標準では析出が見られず，無酸素銅標準では面積，粒子数共に週を重ねるごとに増加傾向が見られる。

図 3.8 に 4 回分の実験結果の平均値を示す。真鍮標準では析出がみられない。無酸素銅標準では析出が少量ではあるが見られ，また，週を重ねるごとに面積，粒子数共に増加していく傾向が見られる。

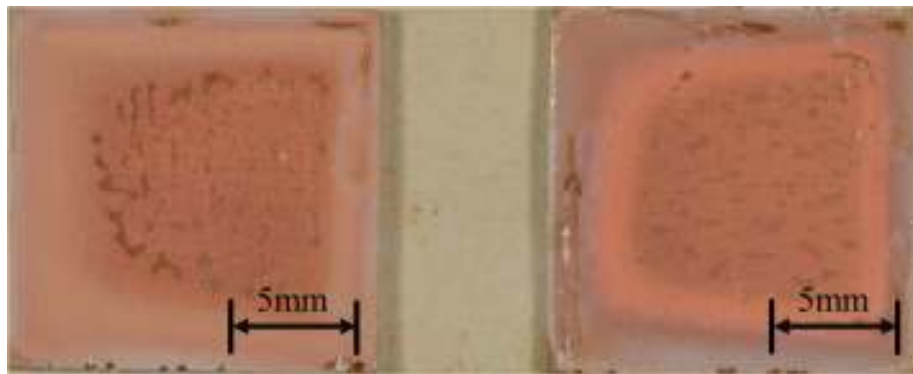
図 3.9 に実験 4 回分の粒子面積と析出した銅粒子の平均粒子直径の関係を示す。平均粒子直径は析出面積と粒子数から粒子 1 つあたりの面積を算出し，それを 1 つの円とみなし，そこから粒子の直径を算出したものを用いた。無酸素銅では粒子面積が大きくなると平均粒子直径が大きくなる傾向が見られる。

今回の実験結果より，マスク板と基板の両面の表面粗さを $R_z=1.6\mu\text{m}$ にした標準試験で

は真鍮同士は MBD が発現しないことがわかった。

表 3.1 標準試験の試験条件 (C1020-1/2H, C2801-1/4H)

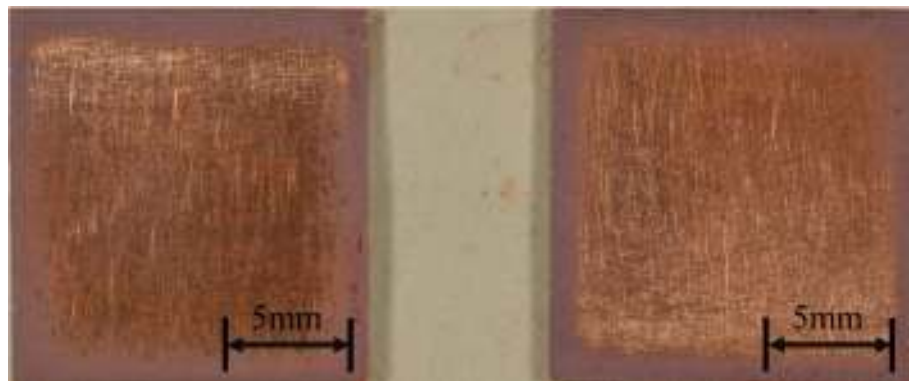
試験種別					フィルタ 処理条件			試験条件	
試験記号	試験海水	試験場所	マスク板 (海水側)	基板 (フ ィルタ 側)	枚 数	浸漬 温度	浸漬 期間	試験温度	試験 期間
			マスク板 (フィル タ側)	基板 (海 水側)					
1.6Bs1.6F 1.6Bs1.6-15C	有菌 海水	タグボッ クス内	研磨面 $Rz=1.6$ μm	研磨面 $Rz=1.6$ μm	1 枚	24.8~ 27.6°C	5 日	22.7~ 29.4°C	3~5 週間
			研磨面 $Rz=1.6$ μm	研磨面 $Rz=1.6$ μm					
1.6Cu1.6F 1.6Cu1.6-15C	有菌 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	24.8~ 27.6°C	5 日	22.7~ 29.4°C	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 3.1 試験後の試験片写真（真鍮標準試験，試験期間 35 日）



(a) 基板

(b) マスク板

図 3.2 試験後の試験片写真（無酸素銅標準試験，試験期間 21 日）

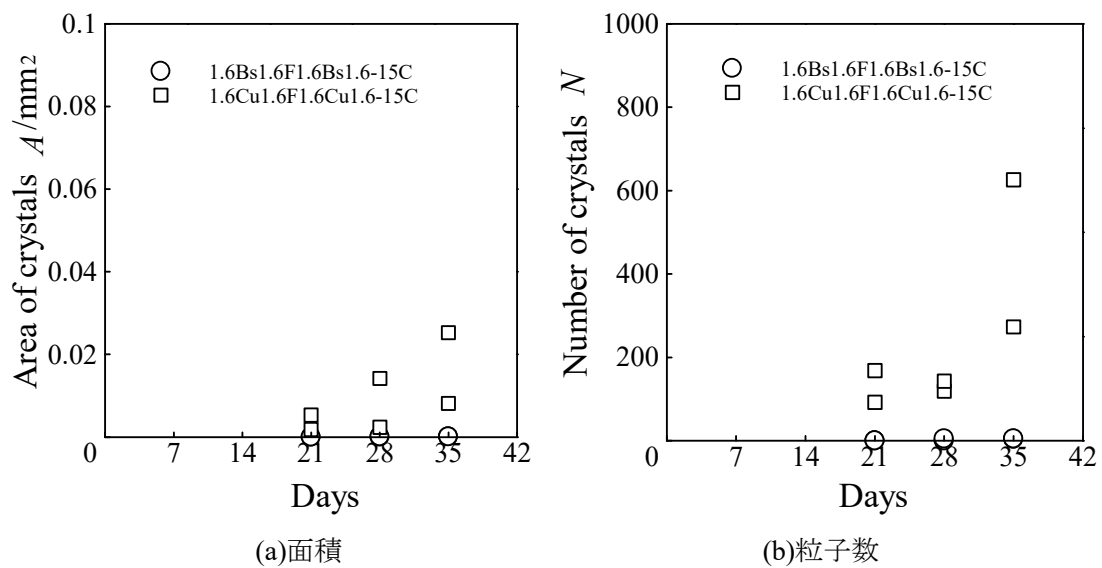


図 3.3 粒子面積および粒子数（真鍮標準，無酸素銅標準 1 回目）

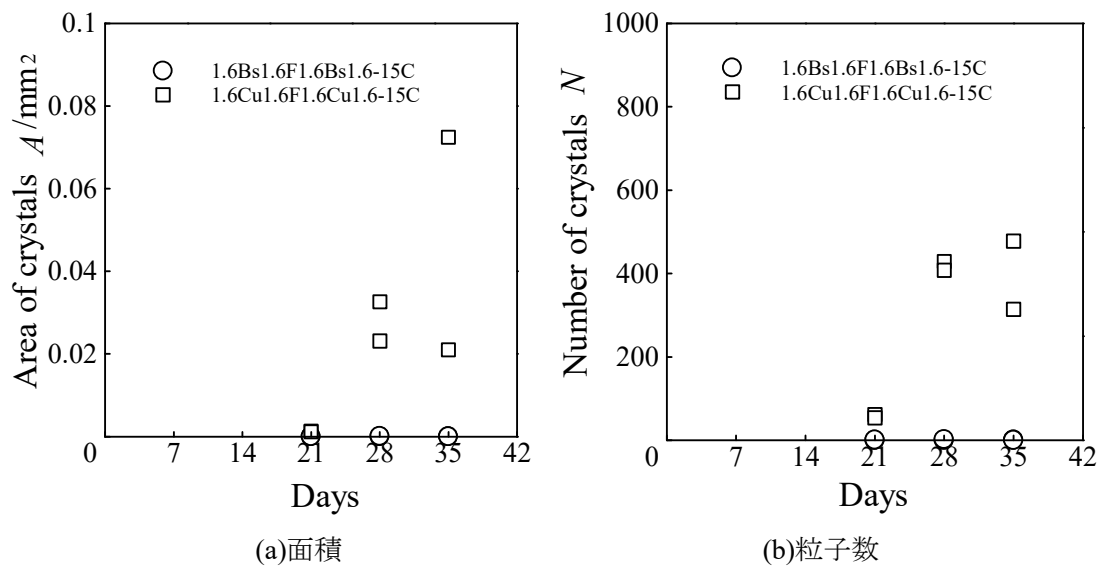


図 3.4 粒子面積および粒子数(真鍮標準, 無酸素銅標準 2 回目)

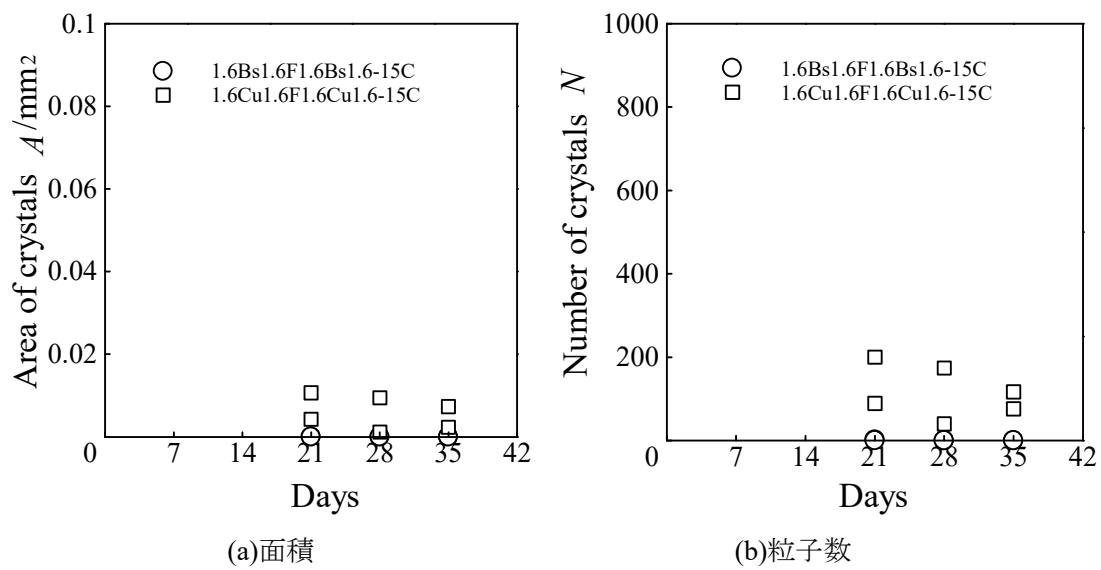


図 3.5 粒子面積および粒子数(真鍮標準, 無酸素銅標準 3 回目)

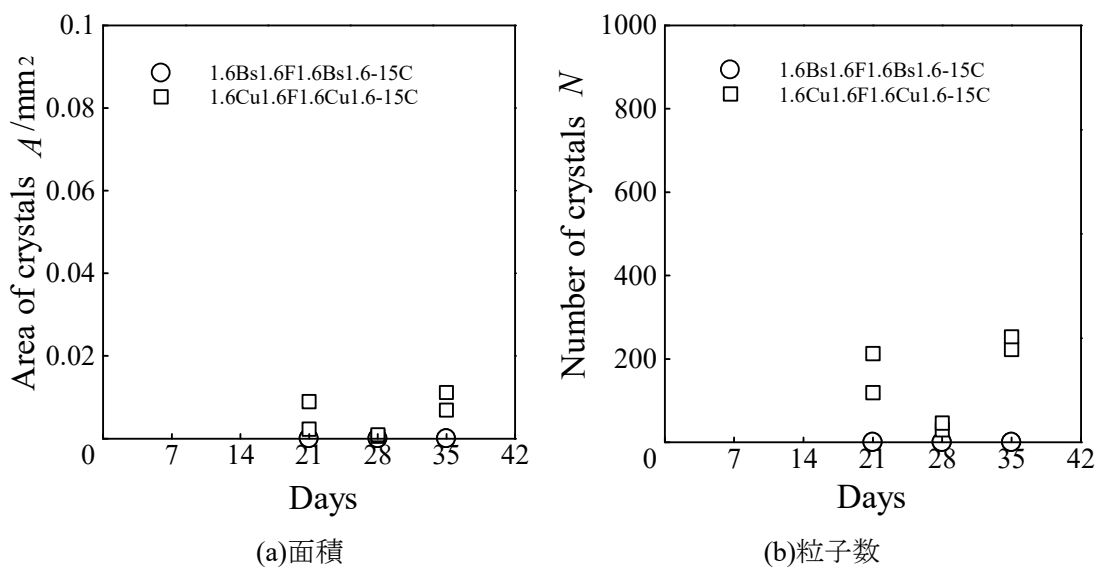


図 3.6 粒子面積および粒子数(真鍮標準, 無酸素銅標準 4回目)

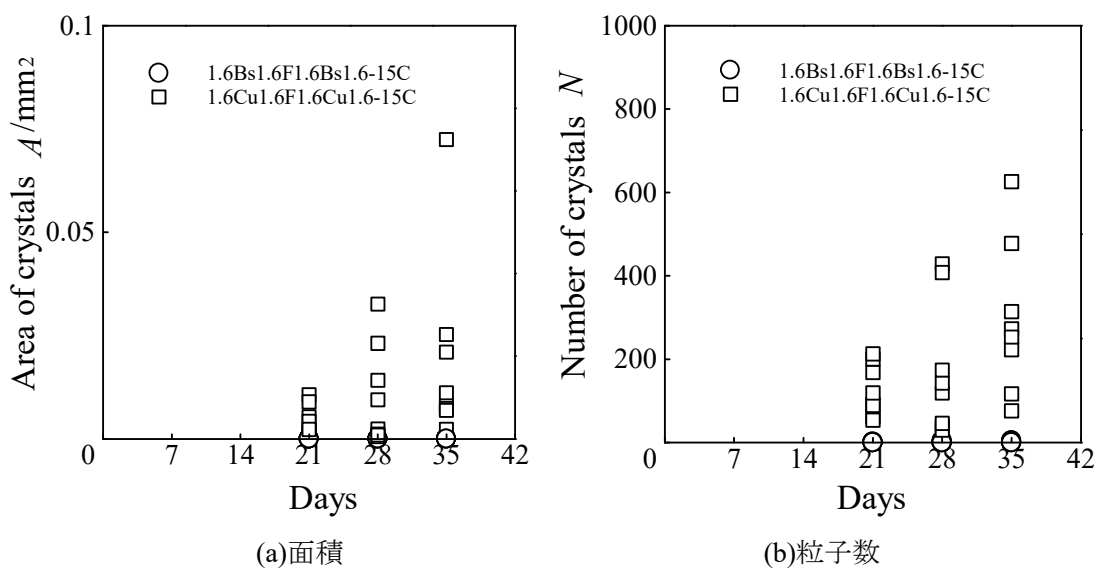


図 3.7 粒子面積および粒子数(真鍮標準, 無酸素銅標準 まとめ)

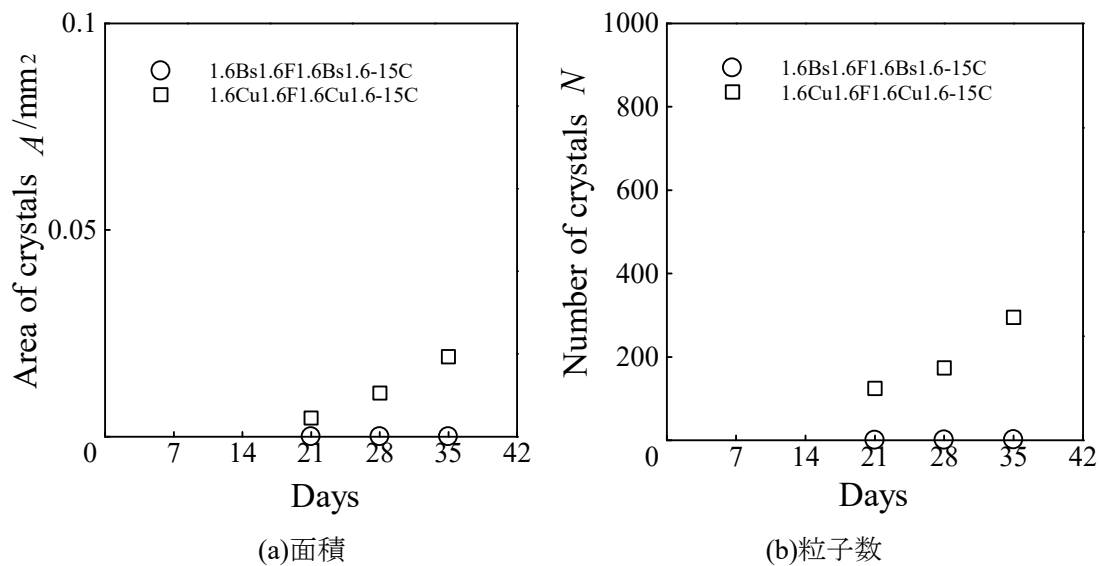


図 3.8 粒子面積および粒子数(真鍮標準, 無酸素銅標準 平均値)

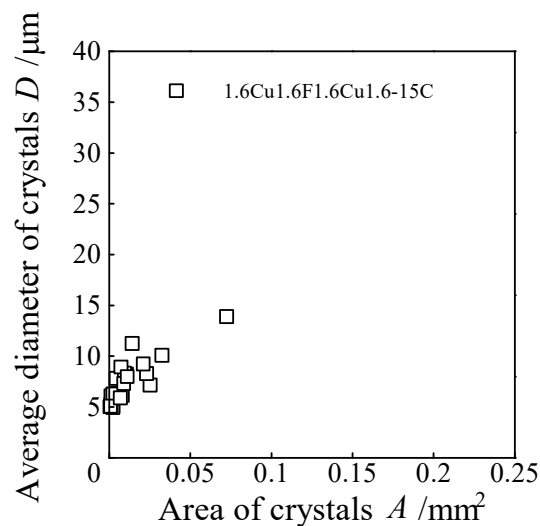


図 3.9 粒子面積と平均粒子直径(真鍮標準, 無酸素銅標準)

3.2 真鍮および無酸素銅のフィルタ側表面粗さの影響

3.2.1 実験条件

真鍮標準での MBD 発現が見られなかったこと, 無酸素銅標準での析出量が少なかったことから, 表面粗さが粗いことで MBD の発現が阻害されているのではないかと考えられる. そこで標準に対してマスク板と基板のフィルタ側の表面粗さを $R_z=0.05\mu\text{m}$ にし, MBD の促進を図った. マスク板と基板のフィルタ側の表面粗さを $R_z=0.05\mu\text{m}$ にしたものをフィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ とし, 真鍮フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$, 無酸素銅標準, 無酸素銅フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ の 3 つの条件を用意し比較した. 試験条件を表 3.2 に示す.

3.2.2 実験結果および考察

図 3.10 に真鍮フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ の試験後の試験片写真, 図 3.11 に無酸素銅標準の試験後の試験片写真, 図 3.12 に無酸素銅フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ の試験後の試験片写真を示す. 無酸素銅標準と無酸素銅フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ での試験では基板上に析出粒子が確認できるが, 真鍮フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ では確認できない. 無酸素銅では試験片の外周部は腐食しているが, 真鍮フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ の表面は真鍮標準と同様に全体的に腐食している.

図 3.13 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. 真鍮フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ では析出が見られない. 無酸素銅標準および無酸素銅フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ では増加傾向が見られる.

図 3.14 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. 真鍮フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ にしたものでは析出が見られない. また, 無酸素銅 $0.05\mu\text{m}$ の析出もあまり見られず, 無酸素銅標準との差が見られない.

図 3.15 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. 真鍮フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ では析出が見られない. また, 無酸素銅標準では析出があまり見られない. 無酸素銅フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ は 3 週から 4 週では増加傾向はみられるが 5 週目では析出面積が小さい.

図 3.16 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. 真鍮フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ では析出が見られず, 無酸素銅標準では析出があまりみられず, 無酸素銅フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ は週ごとに増加している.

図 3.17 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. 真鍮フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ では析出が見られず, 無酸素銅の試験では週ごとに析出面積は増加の傾向が見られる.

図 3.18 に 4 回分の実験結果の平均値を示す. 無酸素銅同士の試験ではどちらも 3 週目に比べ析出面積が増加している. 真鍮フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ では析出が見られない.

図 3.19 に実験 4 回分の粒子面積と析出した銅粒子の平均粒子直径の関係を示す. 無酸素銅フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$, 無酸素銅標準では粒子面積が大きくなると平均粒子直径が大きくなる傾向が見られる.

真鍮フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ では金属顕微鏡観察によって析出が観察されなかったため, SEM 観察を行った. 図 3.20 に無酸素銅フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$, 図 3.21 に真鍮フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ の観察例を示す. 真鍮フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ の基板上でも 3 週目から $3\mu\text{m}$ 程度の粒子が確認できた.

今回の実験結果より, 真鍮のフィルタ側の表面粗さを $R_z=0.05\mu\text{m}$ にしても金属顕微鏡では析出が確認できなかったが, SEM 観察を行ったところ, 微小粒子の析出が確認できた. いずれにしてもほとんど析出していない.

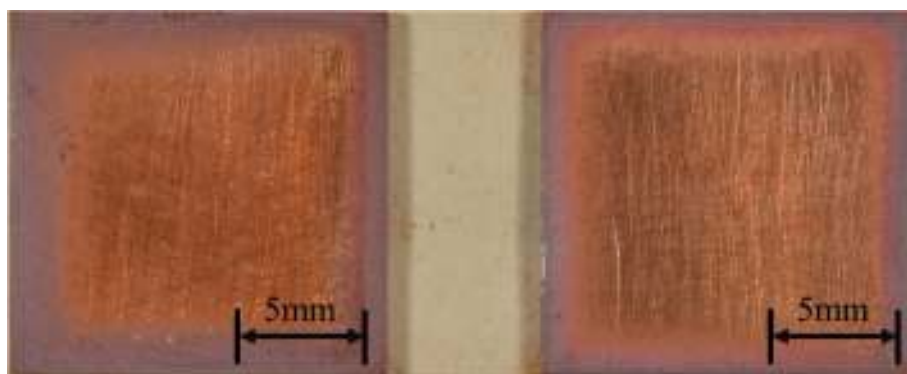
表 3.2 フィルタ側 0.05 μm の試験条件 (C1020-1/2H, C2801-1/4H)

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)					
1.6Bs0.05 F 0.05Bs1.6-15C	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	22.7~ 26.6 $^{\circ}\text{C}$	5 日	22.7~ 27.4 $^{\circ}\text{C}$	3~5 週間
			研磨面 $Rz=0.05$ 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	22.7~ 26.6 $^{\circ}\text{C}$	5 日	22.7~ 27.4 $^{\circ}\text{C}$	3~5 週間
			研磨面 $Rz=1.6$ 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	22.7~ 26.6 $^{\circ}\text{C}$	5 日	22.7~ 27.4 $^{\circ}\text{C}$	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 3.10 試験後の試験片写真（真鍮フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$, 試験期間 35 日）

(a) 基板

(b) マスク板

図 3.11 試験後の試験片写真（無酸素銅標準, 試験期間 35 日）



(a) 基板

(b) マスク板

図 3.12 試験後の試験片写真（無酸素銅フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$, 試験期間 35 日）

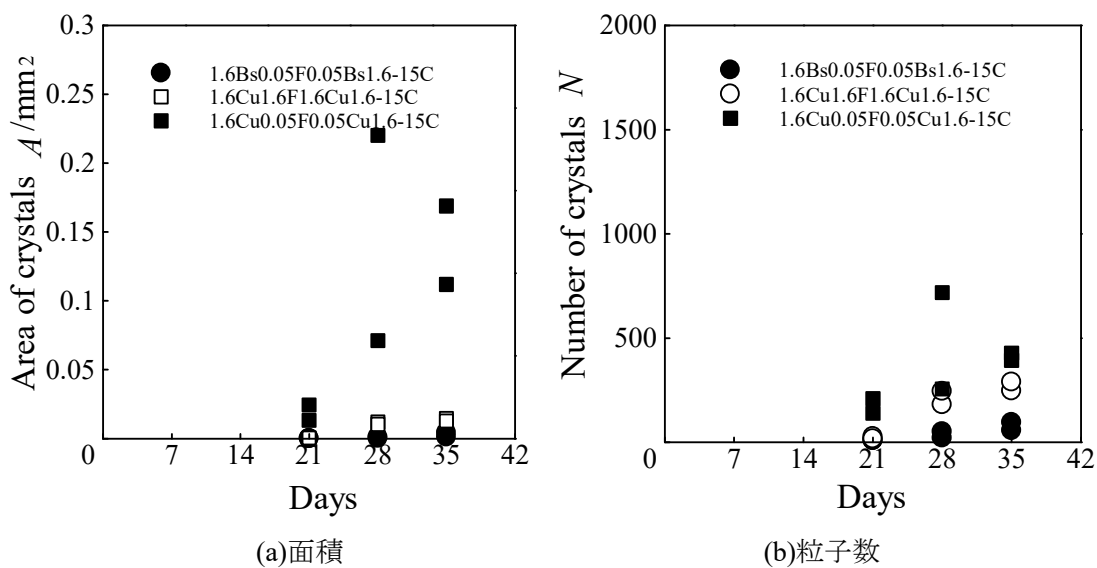


図 3.13 粒子面積および粒子数

(真鍮フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$, 無酸素銅標準, 無酸素銅フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ 1回目)

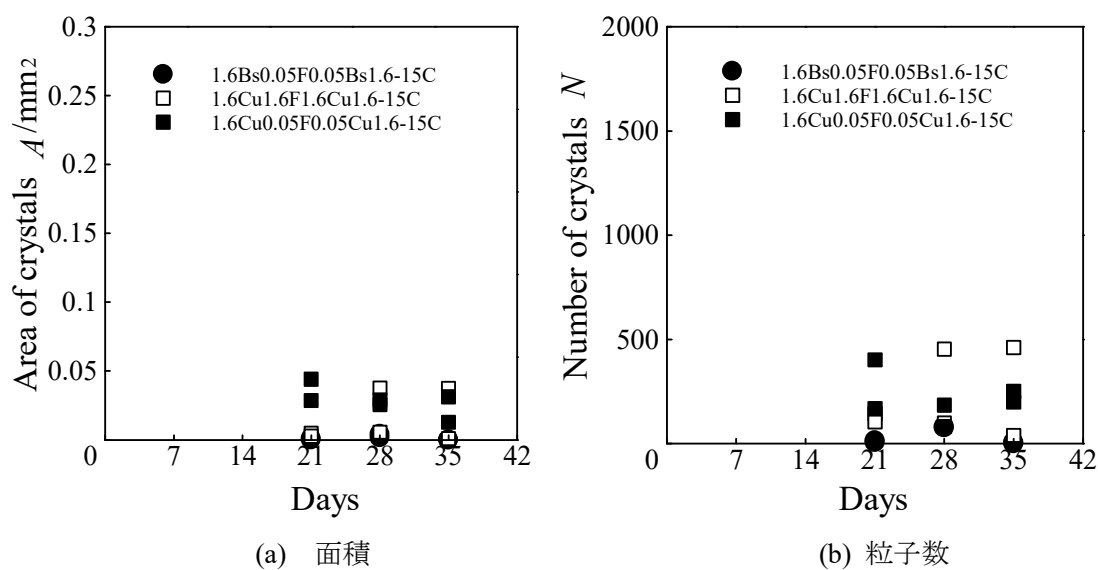


図 3.14 粒子面積および粒子数

(真鍮フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$, 無酸素銅標準, 無酸素銅フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ 2回目)

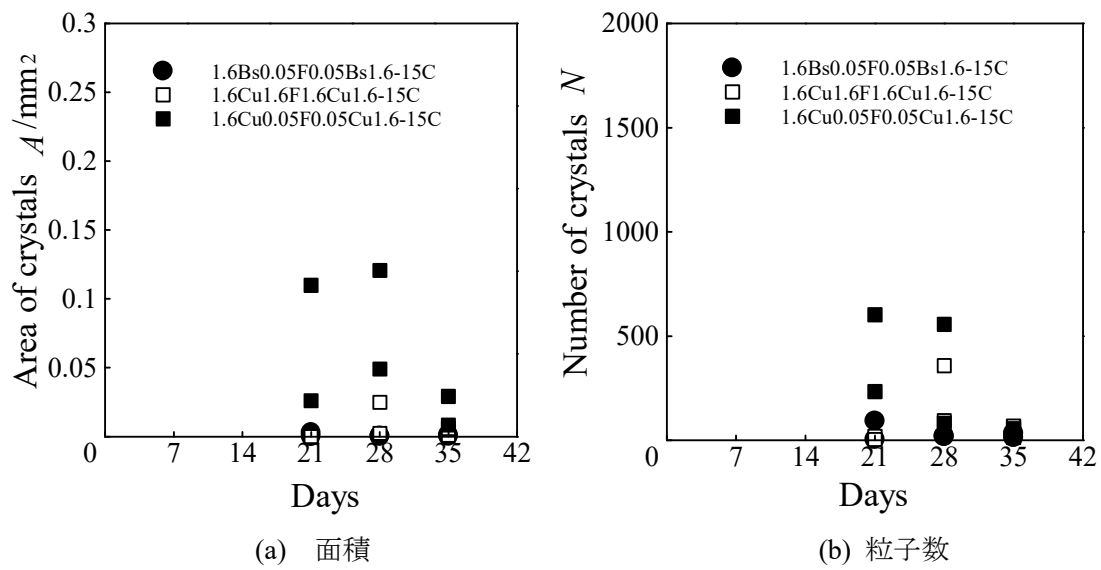


図 3.15 粒子面積および粒子数

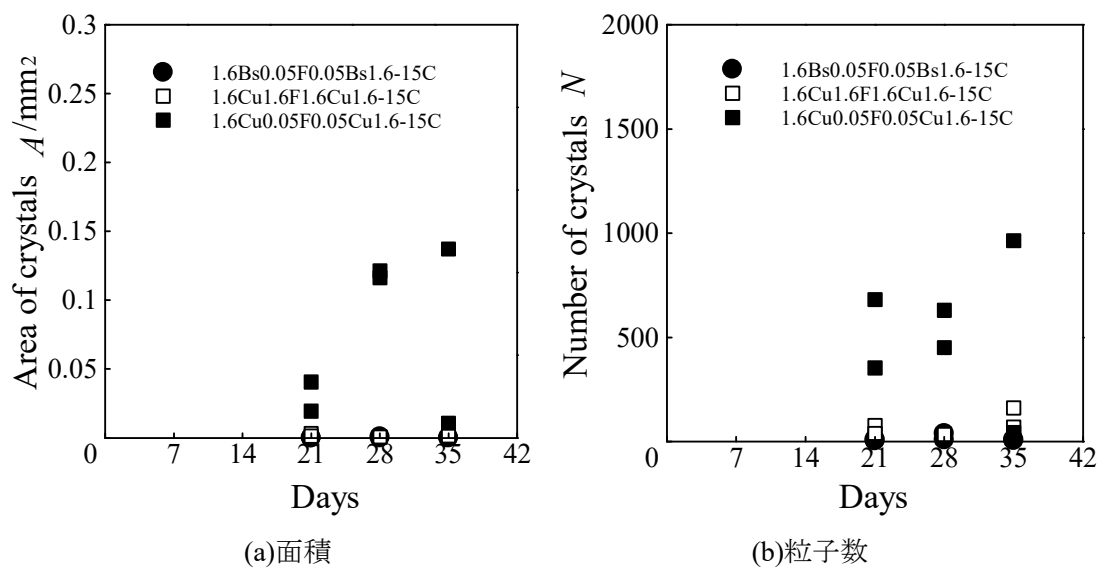
(真鍮フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$, 無酸素銅標準, 無酸素銅フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ 3回目)

図 3.16 粒子面積および粒子数

(真鍮フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$, 無酸素銅標準, 無酸素銅フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ 4回目)

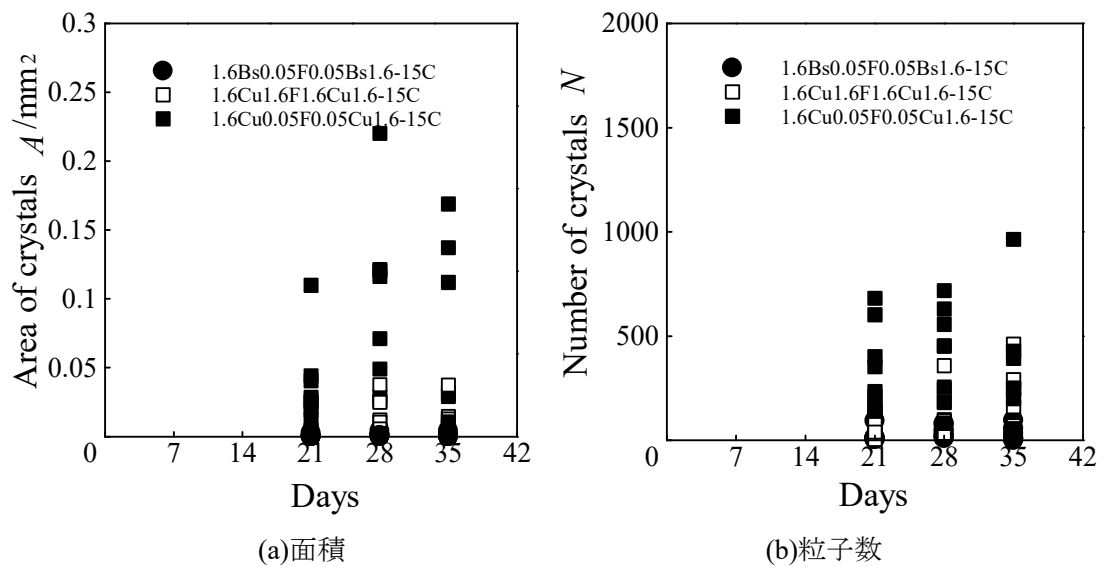


図 3.17 粒子面積および粒子数

(真鍮フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$, 無酸素銅標準, 無酸素銅フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$, まとめ)

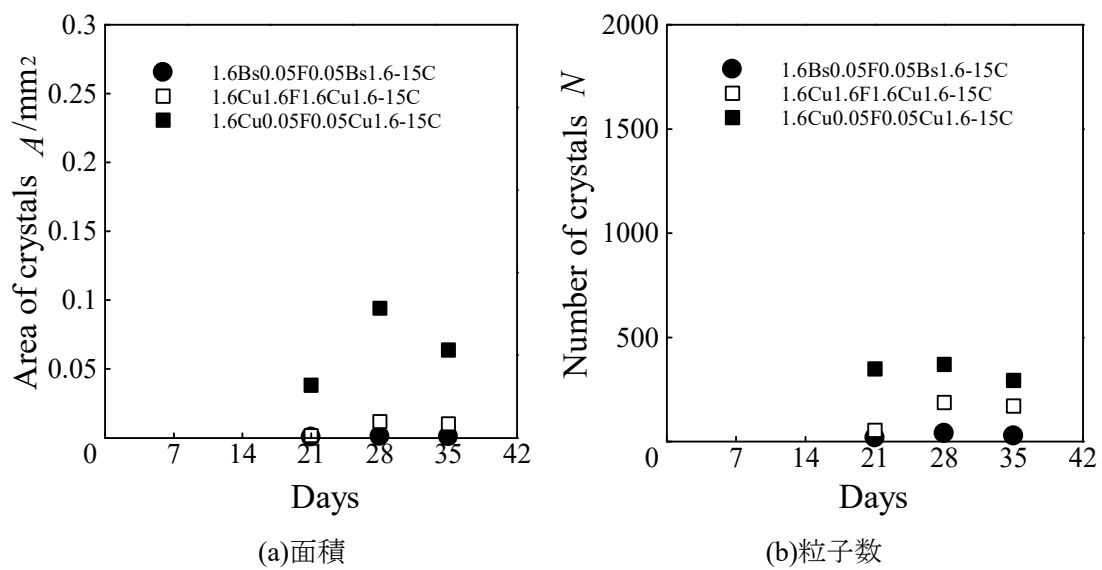


図 3.18 粒子面積および粒子数

(真鍮フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$, 無酸素銅標準, 無酸素銅フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$, 平均値)

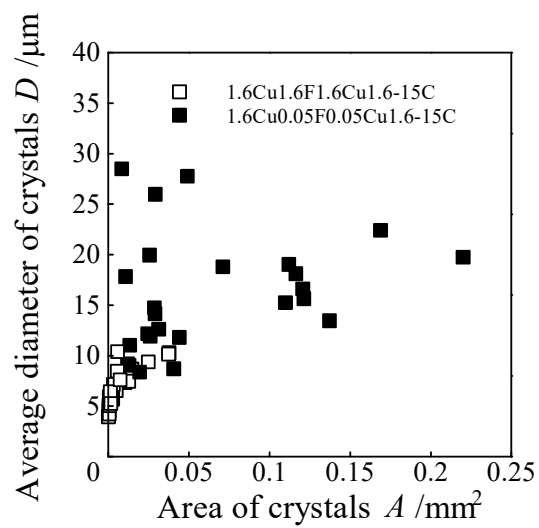


図 3.19 粒子面積と平均粒子直径

(真鍮フィルタ側 0.05μm, 無酸素銅標準, 無酸素銅フィルタ側 0.05μm)

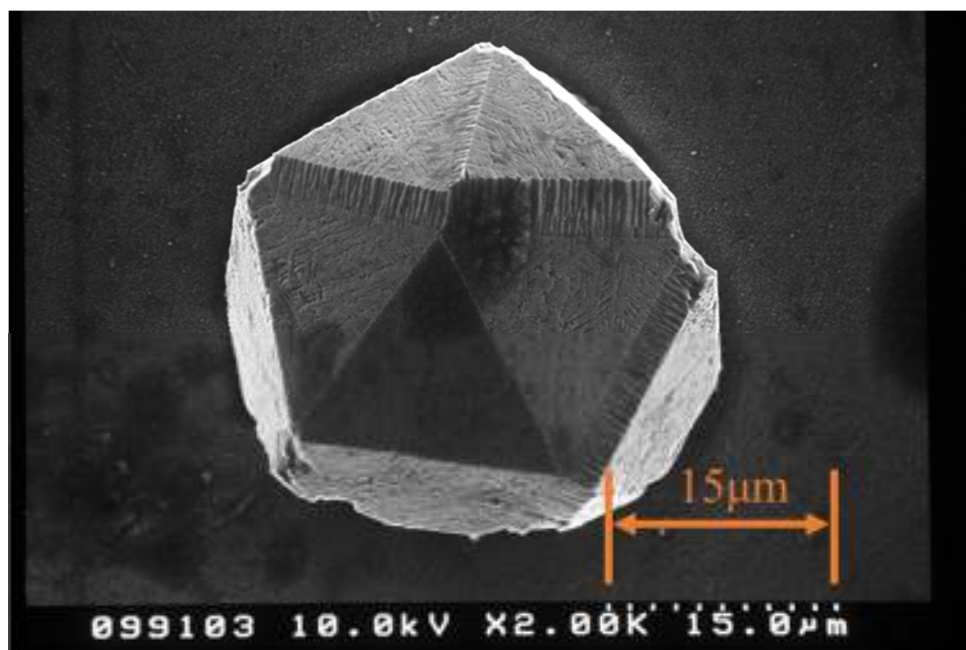


図 3.20 試験後の基板上で確認された銅粒子
(無酸素銅フィルタ側 0.05μm 試験期間 28 日)

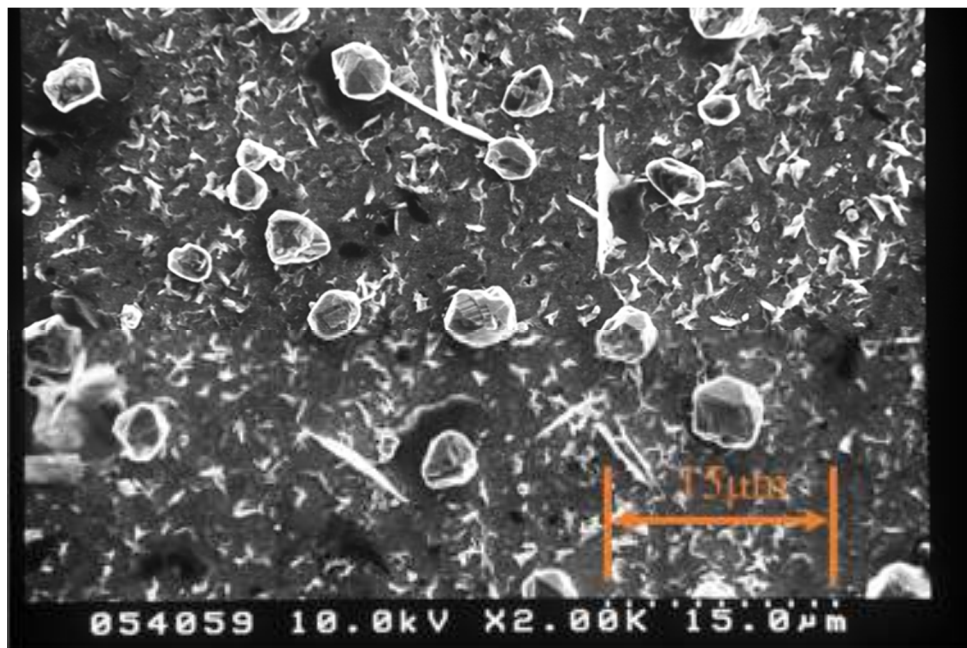


図 3.21 試験後の基板上で確認された粒子
(真鍮フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ 試験期間 35 日)

3.3 銅イオン濃度の影響

3.3.1. 実験条件

真鍮フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ の場合，金属顕微鏡では析出が観察できなかった．そこで，銅イオン濃度を上げた海水を用いて同様の試験を行った．試験条件を表 3.3 に示す．

3.3.2 実験結果および考察

図 3.22 に真鍮フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ 高濃度の試験後の試験片写真，図 3.23 に無酸素銅フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ 高濃度の試験後の試験片写真を示す．無酸素銅フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ 高濃度の試験では基板上に析出粒子が確認できるが，真鍮フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ 高濃度では確認できない．しかし，真鍮フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ 高濃度では真鍮フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ と同様に全体に腐食が確認できる．

図 3.24 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．無酸素銅同士では析出が見られ，週ごとでの増加傾向も見られる．真鍮同士では使用する海水の銅イオン濃度を上げたところ金属顕微鏡では析出は見られないが，SEM 観察を通して 3 週目からでも， $3\sim 5\mu\text{m}$ 程度の微小な粒子が確認された．観察された粒子の SEM 写真を図 3.25 に示す．真鍮フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ と同様の粒子であると考えられる．

図 3.26 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．無酸素銅同士の 5 週目ではあまり析出が見られない．真鍮同士では SEM 観察では微小な粒子は確認されたが，金属顕微鏡では確認できなかった．

図 3.27 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。無酸素銅同士では析出が見られ、増加傾向も見られる。真鍮同士では金属顕微鏡では粒子は確認できなかったが、SEM 観察では確認できた。

図 3.28 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。無酸素銅同士では週ごとの析出量にあまり差は見られないが、析出は見られる。真鍮同士では金属顕微鏡では析出は確認できなかったが SEM 観察では確認できた。

図 3.29 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。真鍮同士では析出は見られない。

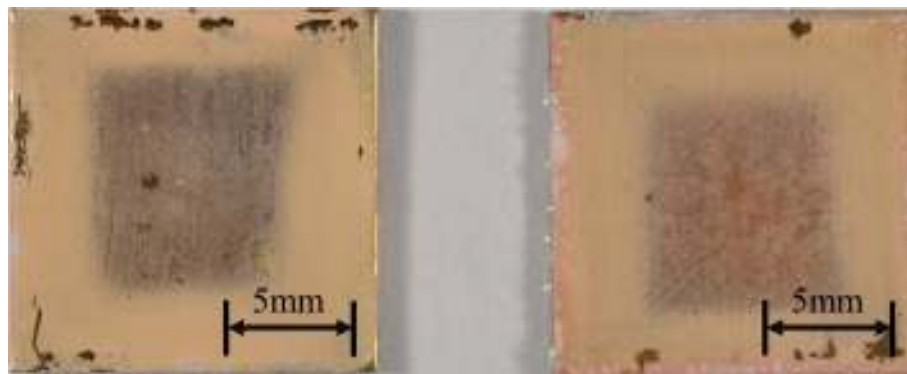
図 3.30 に 4 回分の実験結果の平均値を示す。無酸素銅では析出が見られるが、真鍮では析出は見られない。

図 3.31 に実験 4 回分の粒子面積と析出した銅粒子の平均粒子直径の関係を示す。粒子面積が小さいと平均粒子直径は小さくなる傾向が見られる。

今回の実験結果より、銅イオン濃度を上げても真鍮同士では MBD は促進されることはなかった。SEM 観察より、3 週目からでも 3~5 μm 程度の微小な粒子が確認できたが、真鍮フィルタ側 0.05 μm と差は見られなかった。真鍮同士での試験は MBD 発現には適していないと考えられる。

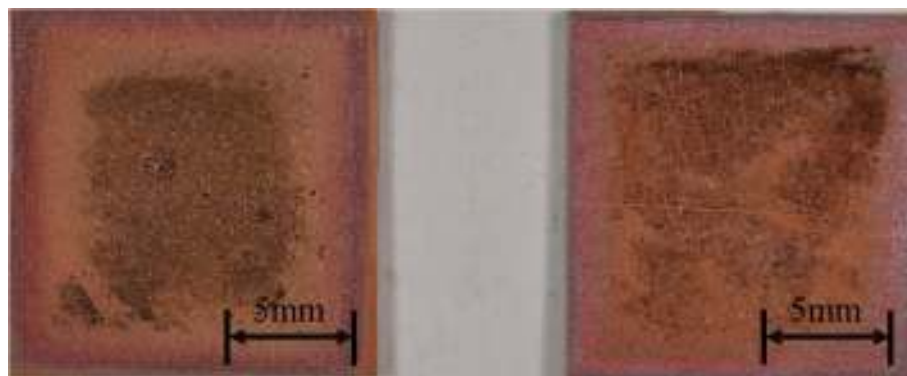
表 3.3 高濃度試験の試験条件 (C1020-1/2H, C2801-1/4H)

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)					
1.6Bs0.05F 0.05Bs1.6- 15C(ion)	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~ 27.0°C	5 日	22.8~ 28.0°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 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~ 27.0°C	5 日	22.8~ 28.0°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 3.22 試験後の試験片写真（真鍮フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ 高濃度，試験期間 35 日）

(a) 基板

(b) マスク板

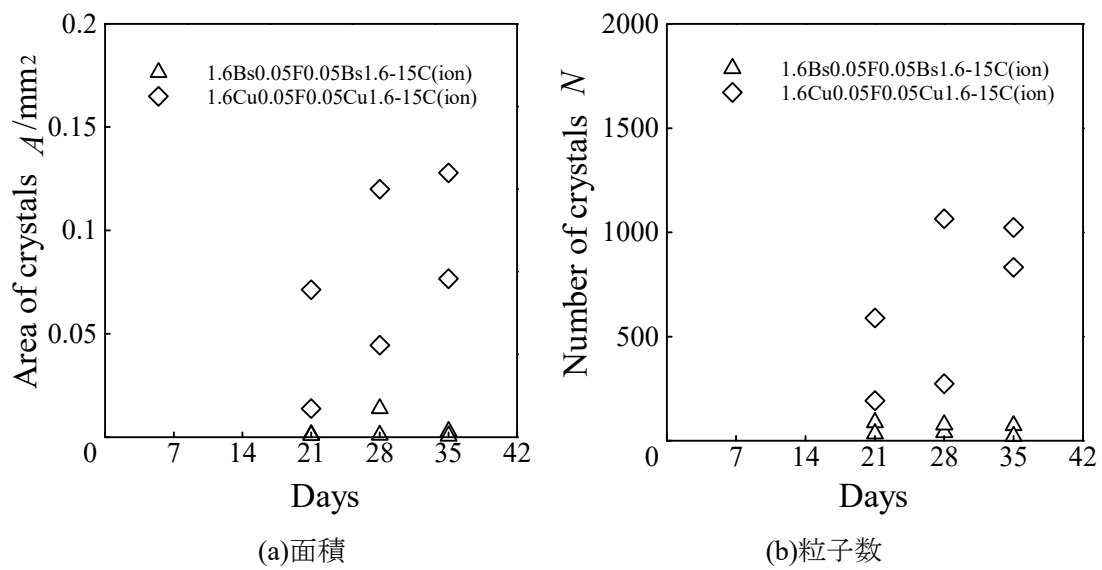
図 3.23 試験後の試験片写真（無酸素銅フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ 高濃度，試験期間 35 日）

図 3.24 粒子面積および粒子数

(真鍮フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ 高濃度，無酸素銅フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ 高濃度 1 回目)

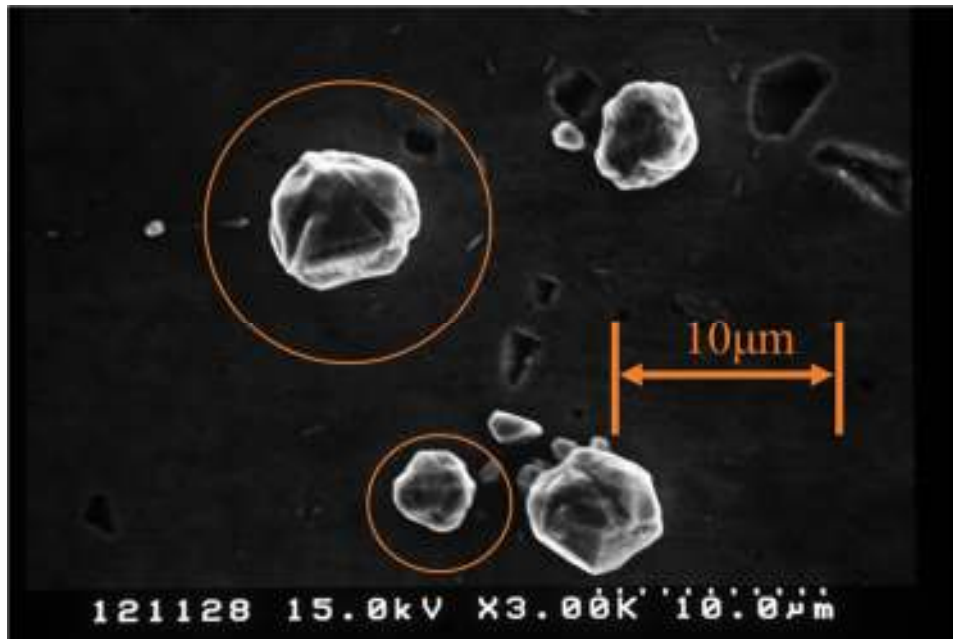


図 3.25 試験後の基板上で確認された粒子
(真鍮フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ 高濃度 試験期間 21 日)

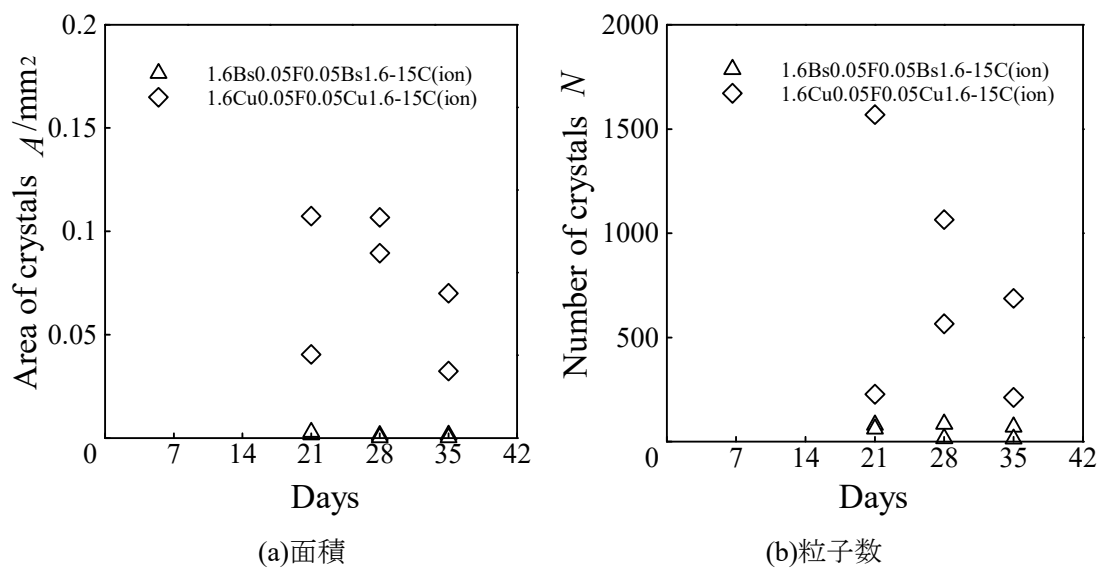


図 3.26 粒子面積および粒子数

(真鍮フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ 高濃度, 無酸素銅フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ 高濃度 2 回目)

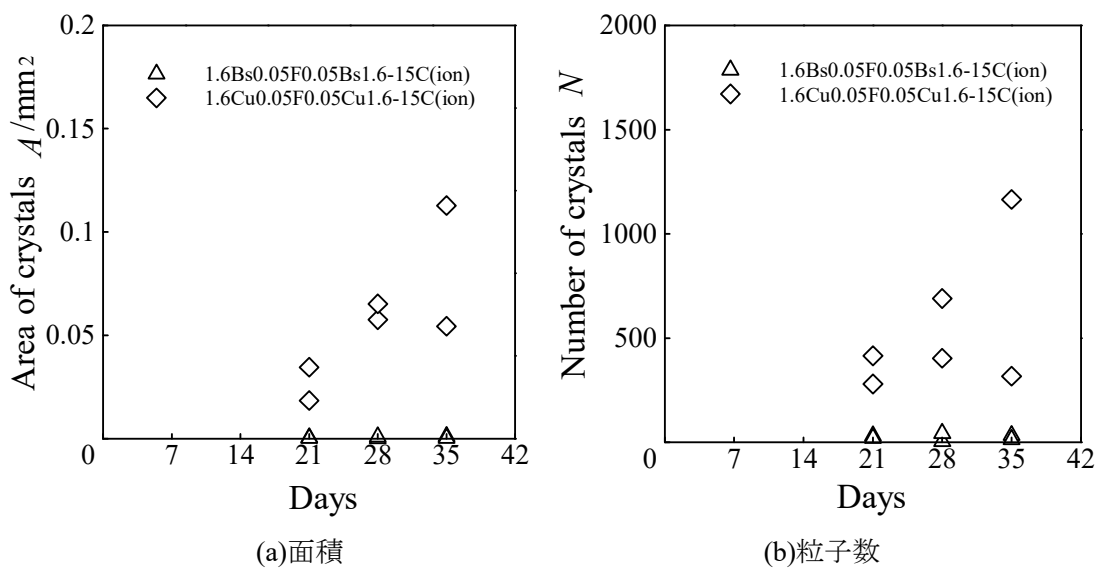


図 3.27 粒子面積および粒子数

(真鍮フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ 高濃度, 無酸素銅フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ 高濃度 3回目)

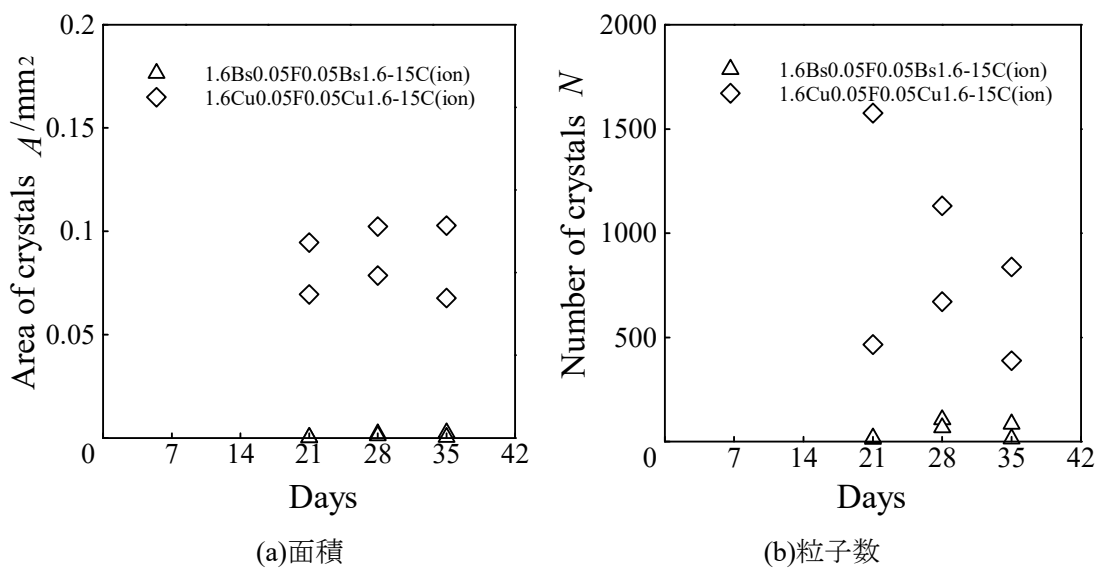


図 3.28 粒子面積および粒子数

(真鍮フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ 高濃度, 無酸素銅フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ 高濃度 4回目)

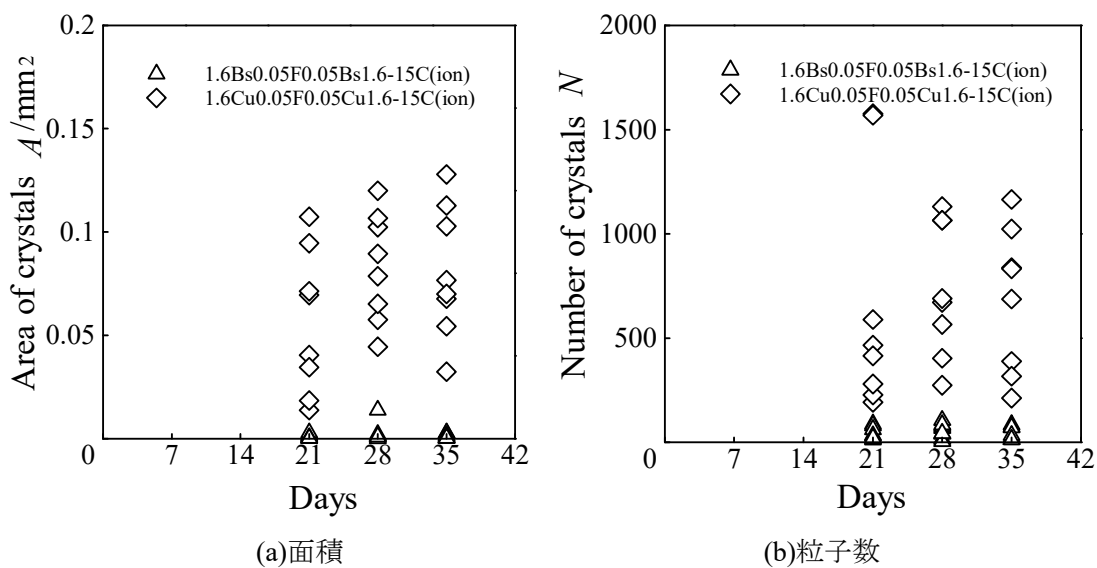


図 3.29 粒子面積および粒子数

(真鍮フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ 高濃度, 無酸素銅フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ 高濃度 まとめ)

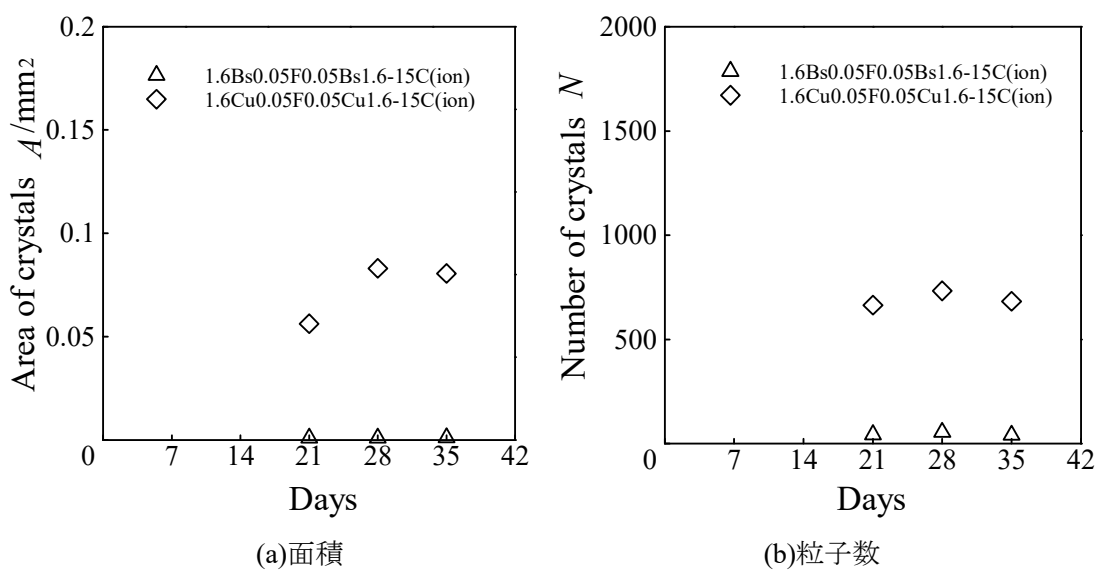


図 3.30 粒子面積および粒子数

(真鍮フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ 高濃度, 無酸素銅フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ 高濃度 平均値)

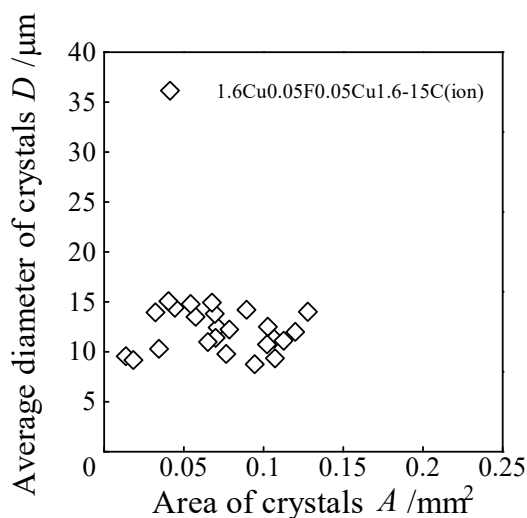


図 3.31 粒子面積と平均粒子直径

(真鍮フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ 高濃度, 無酸素銅フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ 高濃度)

3.4 真鍮と無酸素銅の組み合わせ試験

3.4.1 実験条件

無酸素銅とりん青銅を用いた試験ではりん青銅をマスク板に用いることで MBD が促進されることがわかっている⁽³⁸⁾. そこで無酸素銅と真鍮を組み合わせることで MBD が促進されるのではないかと考え, 無酸素銅と真鍮を組み合わせることで試験を行った. マスク板に真鍮, 基板に無酸素銅を用いたものをマスク板真鍮, マスク板に無酸素銅, 基板に真鍮を用いたものを基板真鍮とし, それぞれの表面粗さは海水側が $R_z=1.6\mu\text{m}$, フィルタ側は $R_z=0.05\mu\text{m}$ とした. 比較条件として無酸素銅フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ も同様に試験した. 試験条件を表 3.4 に示す.

3.4.2 実験結果および考察

図 3.32 にマスク板真鍮の試験後の試験片写真, 図 3.33 に基板真鍮の試験後の試験片写真, 図 3.34 に無酸素銅フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ の試験後の試験片写真を示す. マスク板真鍮, 基板真鍮ともに真鍮側に析出粒子が見られるが, 無酸素銅側には確認できない. 無酸素銅フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ でも析出粒子が見られる. 通常, 基板側に析出するが, マスク板真鍮の場合のみマスク板に析出している. マスク板真鍮, 基板真鍮において, 無酸素銅側では外周部が腐食しており, 真鍮側では全体的に腐食している. 真鍮側の析出量に差はあるが腐食に関しての違いはみられない. 無酸素銅では外周部が腐食している.

図 3.35 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. マスク板真鍮ではマスク板側に析出が見られたのでマスク板上の析出面積および粒子数を測定した. 基板真鍮, マスク板真鍮, 無酸素銅フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ の順に析出量が多いことがわかる. 基板真鍮で観察された SEM 写真を図 3.36, マスク板真鍮の SEM 写真を図 3.37 に示す. 図から $10\sim 15\mu\text{m}$

程の銅粒子が確認できる。

図 3.38 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。基板真鍮，マスク板真鍮，無酸素銅フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ の順に析出量が多いことがわかる。

図 3.39 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。基板真鍮，マスク板真鍮，無酸素銅フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ の順に析出量が多いことがわかる。

図 3.40 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。基板真鍮，マスク板真鍮，無酸素銅フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ の順に析出量が多いことがわかる。

図 3.41 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。この図からも確認できるように，基板真鍮，マスク板真鍮，無酸素銅フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ の順に析出量が多いことがわかる。

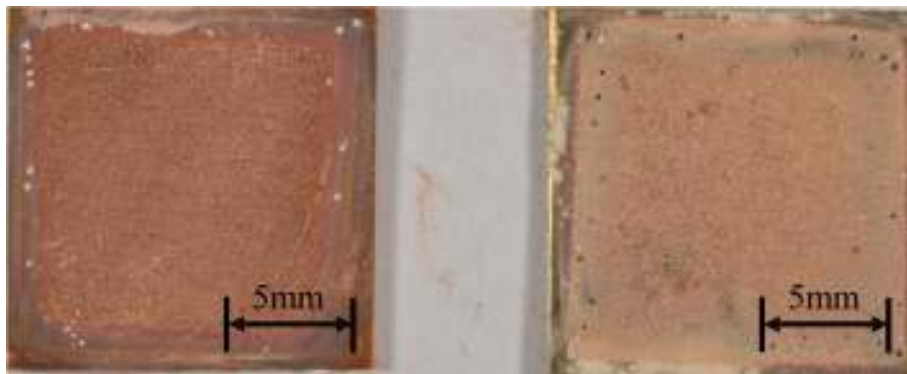
図 3.42 に 4 回分の実験結果の平均値を示す。この図からも確認できるように，基板真鍮，マスク板真鍮，無酸素銅フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ の順に析出量が多いことがわかる。基板真鍮，マスク板真鍮ともに粒子面積に増加傾向が見られたが，粒子数にはっきりとした傾向は見られなかった。

図 3.43 に実験 4 回分の粒子面積と析出した銅粒子の平均粒子直径の関係を示す。基板真鍮，マスク板真鍮では粒子面積が大きくなると平均粒子直径が若干大きくなる傾向が見られるが，無酸素銅フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ では粒子面積が小さいと平均粒子直径も小さくなる傾向が見られる。また，図 3.44~図 3.46 の金属顕微鏡写真のようにマスク板真鍮，基板真鍮に比べ，無酸素銅フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ の粒子直径が大きいことがわかる。

今回の実験結果より，真鍮と無酸素銅を組合せることで MBD が発現することがわかった。基板真鍮，マスク板真鍮，無酸素銅フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ の順に析出量が多く，基板真鍮，マスク板真鍮に析出粒子の大きさの違いは見られないことがわかった。

表 3.4 真鍮と無酸素銅の組み合わせ試験の試験条件 (C1020-1/2H, C2801-1/4H)

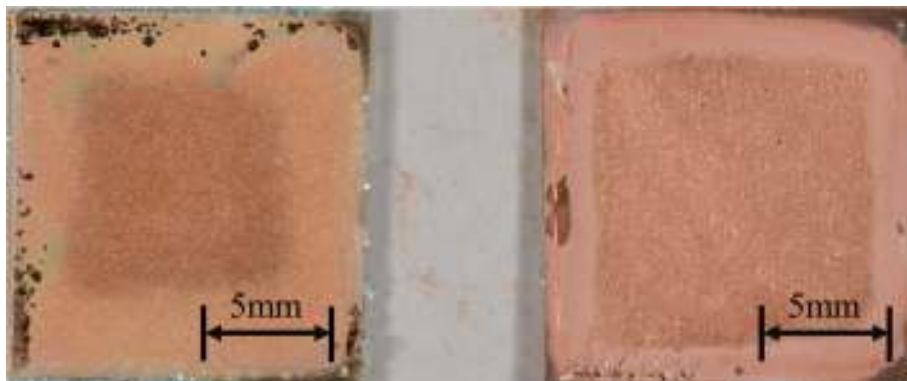
試験種別					フィルタ 処理条件			試験条件	
試験記号	試験海水	試験場所	マスク板 (海水側)	基板 (フ ィルタ 側)	枚 数	浸漬 温度	浸漬 期間	試験温度	試験 期間
			マスク板 (フィル タ側)	基板 (海 水側)					
1.6Bs0.05 F 0.05Cu1.6-15C	有菌 海水	タグボッ クス内	研磨面 $Rz=1.6$ μm	研磨面 $Rz=0.05$ μm	1 枚	22.8~ 28.0°C	5 日	22.1~ 28.0°C	3~5 週間
			研磨面 $Rz=0.05$ μm	研磨面 $Rz=1.6$ μm					
1.6Cu0.05F 0.05Bs1.6-15C	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	22.8~ 28.0°C	5 日	22.1~ 28.0°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	22.8~ 28.0°C	5 日	22.1~ 28.0°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

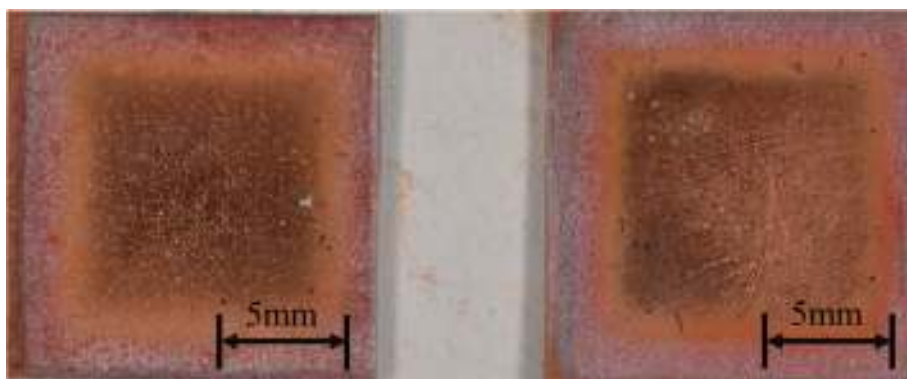
図 3.32 試験後の試験片写真（マスク板真鍮，試験期間 35 日）



(a) 基板

(b) マスク板

図 3.33 試験後の試験片写真（基板真鍮，試験期間 35 日）



(a) 基板

(b) マスク板

図 3.34 試験後の試験片写真（無酸素銅フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ ，試験期間 35 日）

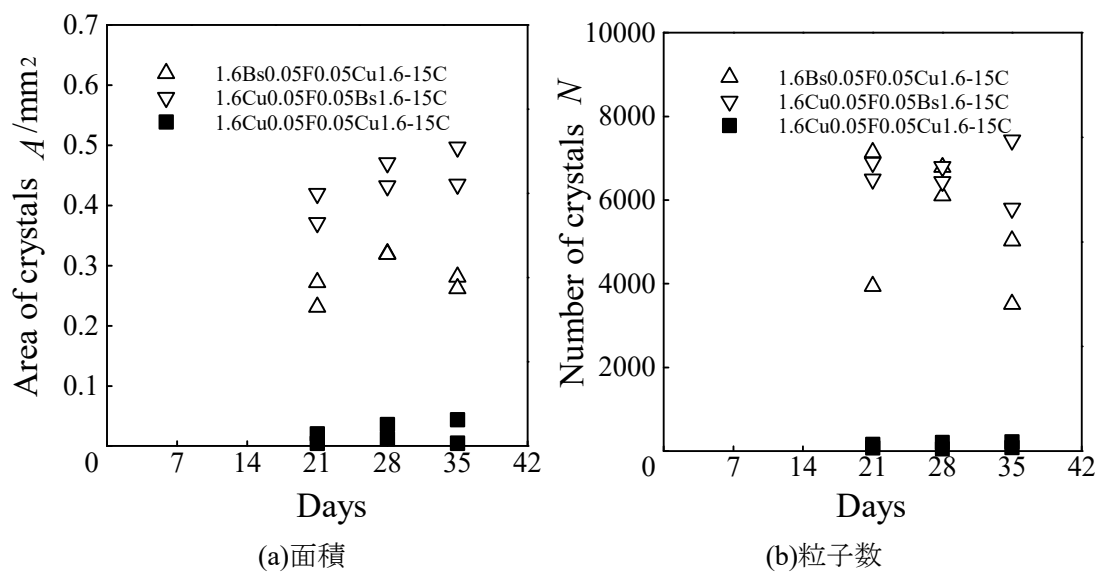


図 3.35 粒子面積および粒子数

(マスク板真鍮, 基板真鍮, 無酸素銅フィルタ側 0.05 μ m 1回目)

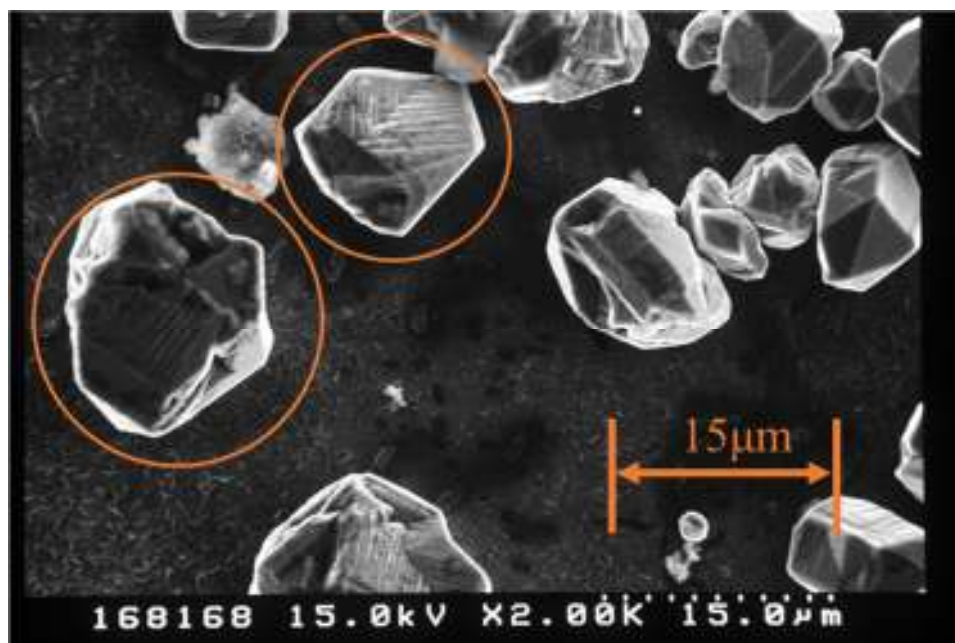


図 3.36 試験後のマスク板上で確認された粒子

(マスク板真鍮 試験期間 21 日)

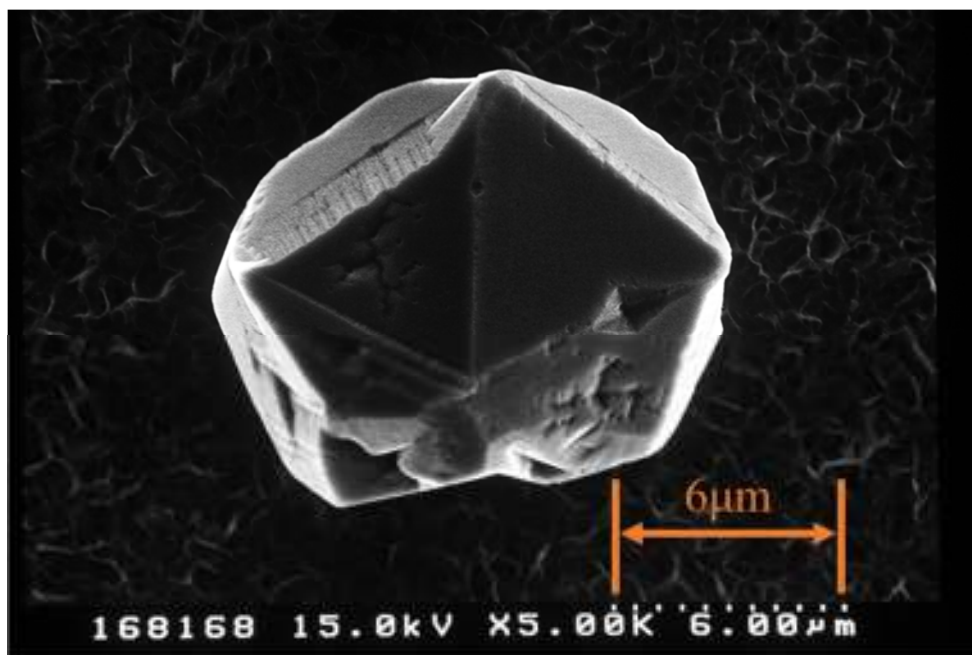


図 3.37 試験後の基板上で確認された粒子
(基板真鍮 試験期間 21 日)

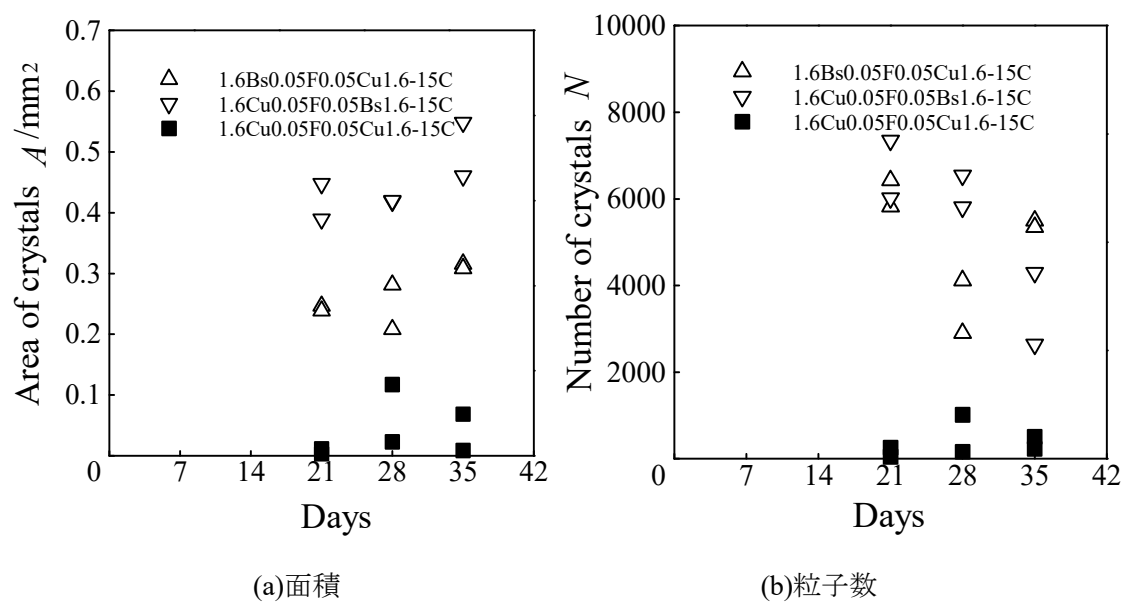


図 3.38 粒子面積および粒子数

(マスク板真鍮, 基板真鍮, 無酸素銅フィルタ側 0.05 μ m 2 回目)

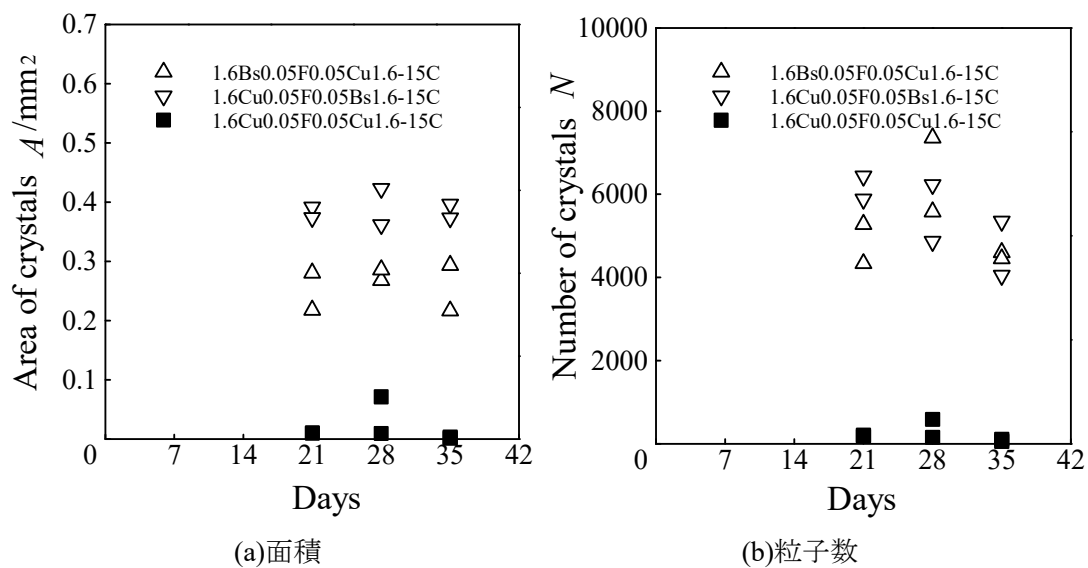


図 3.39 粒子面積および粒子数

(マスク板真鍮, 基板真鍮, 無酸素銅フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ 3回目)

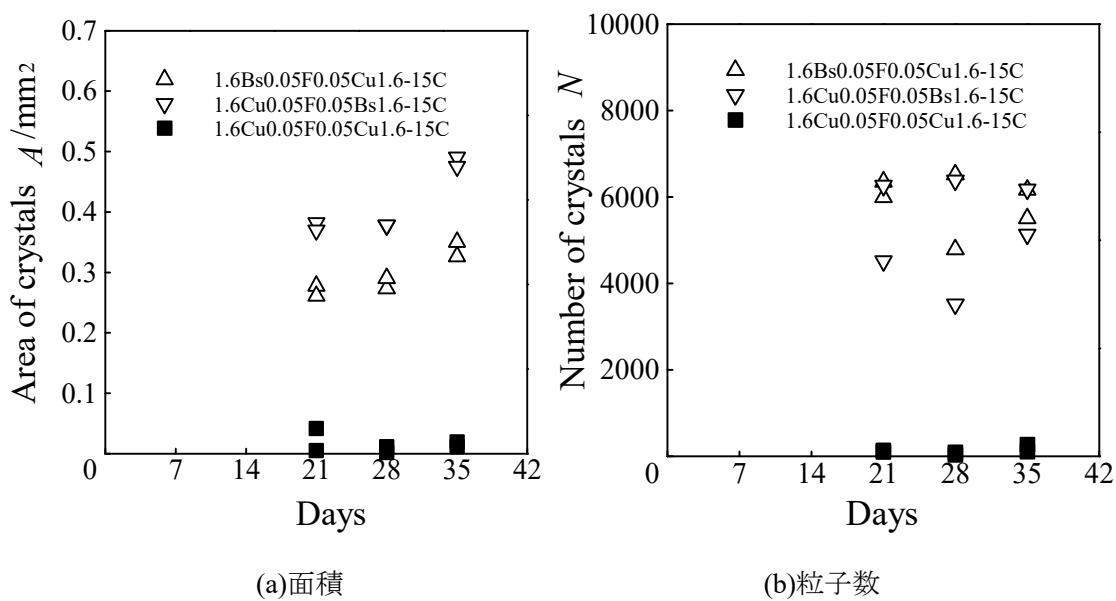


図 3.40 粒子面積および粒子数

(マスク板真鍮, 基板真鍮, 無酸素銅フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ 4回目)

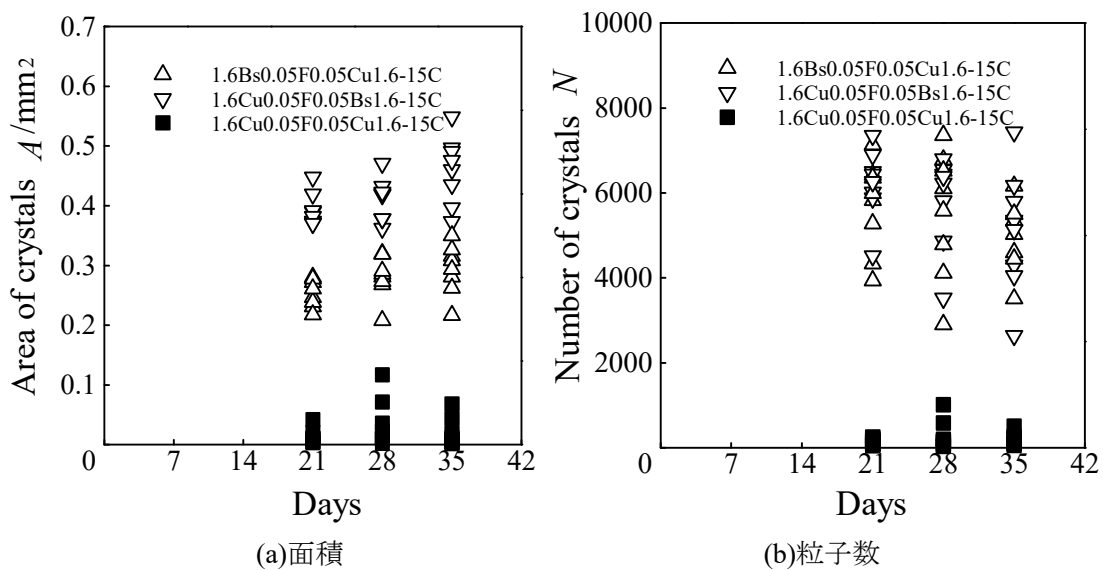


図 3.41 粒子面積および粒子数

(マスク板真鍮, 基板真鍮, 無酸素銅フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ まとめ)

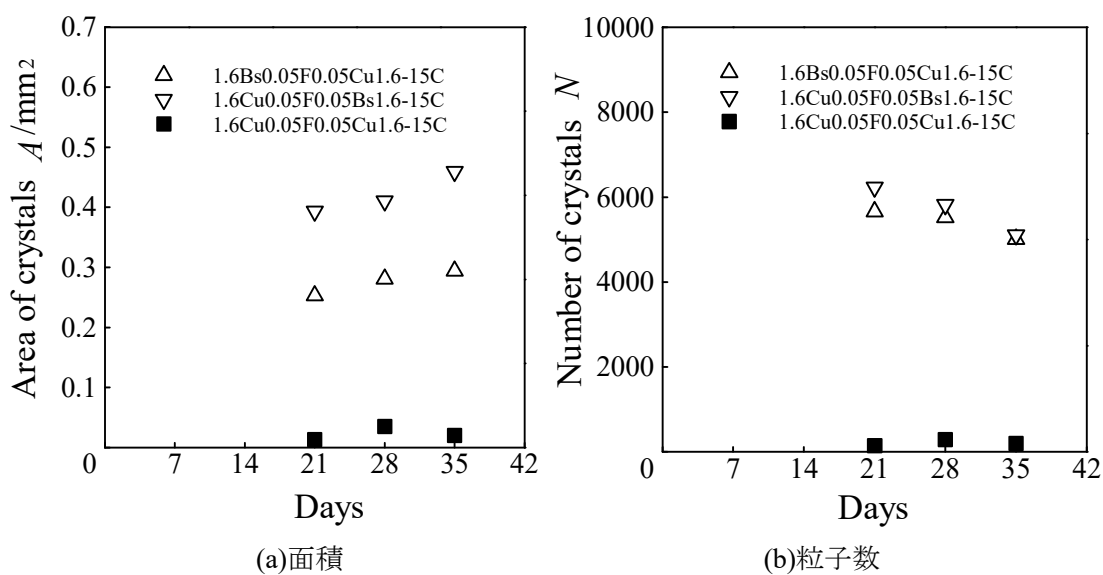


図 3.42 粒子面積および粒子数

(マスク板真鍮, 基板真鍮, 無酸素銅フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ 平均値)

図 3.44 金属顕微鏡写真 (マスク板真鍮 試験期間 35 日)

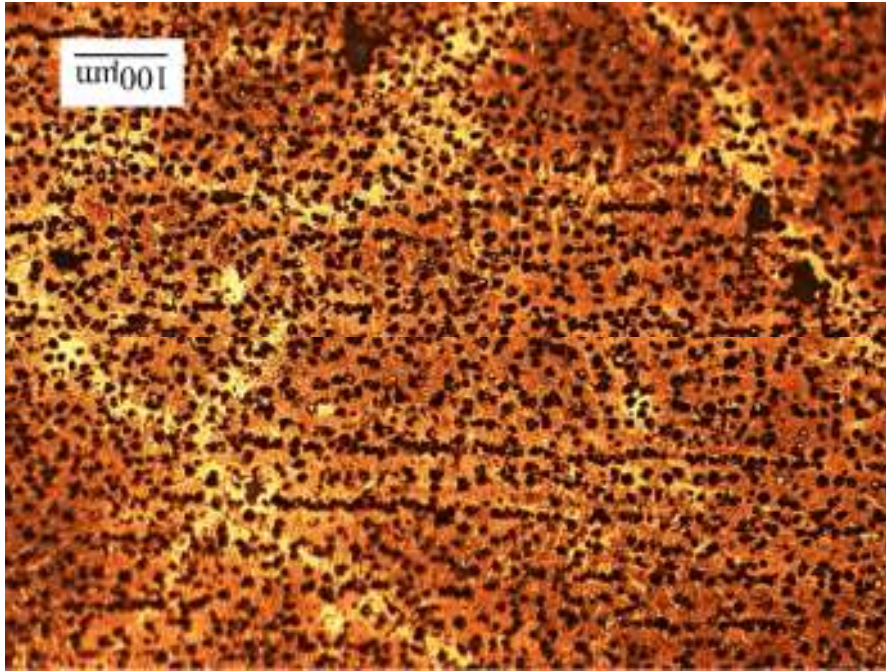
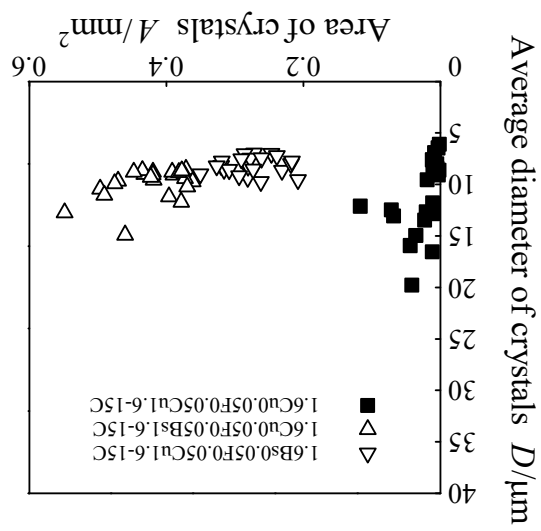


図 3.43 粒子面積および平均粒子直径 (マスク板真鍮, 基板真鍮, 無酸素銅ノルタ側 0.05μm)



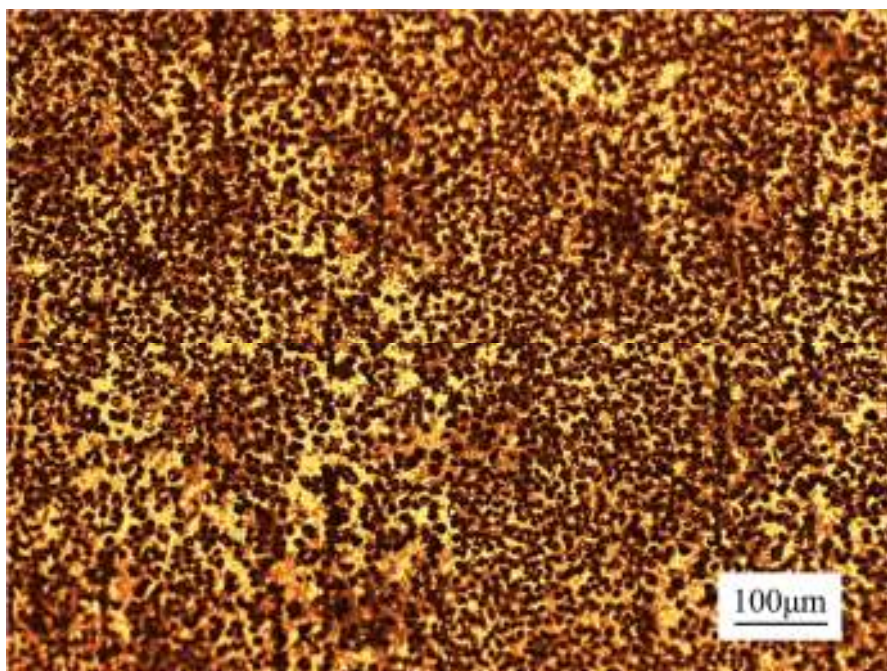


図 3.45 金属顕微鏡写真 (基板真鍮 試験期間 35 日)

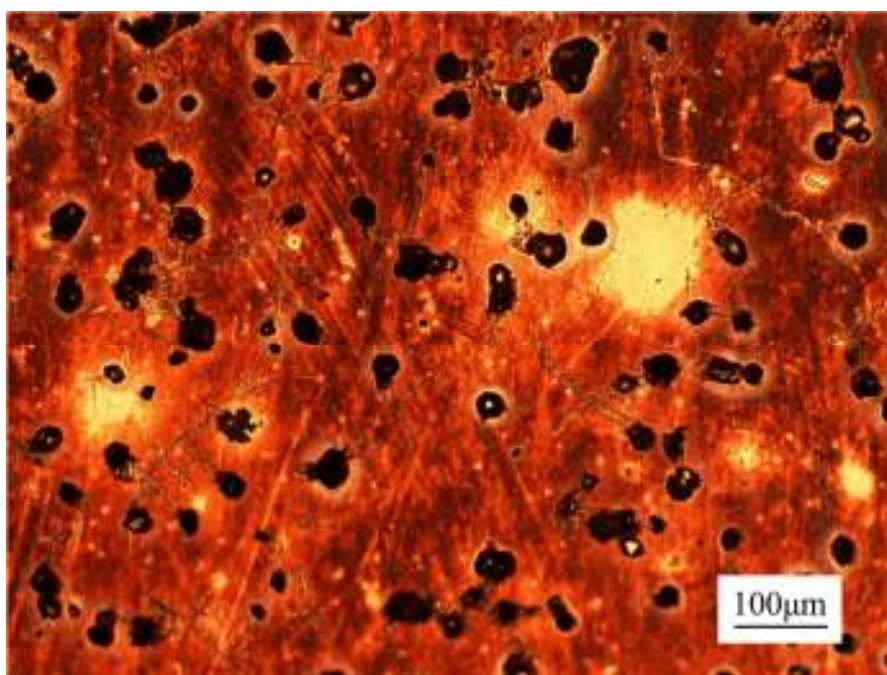


図 3.46 金属顕微鏡写真 (無酸素銅フィルタ側 0.05 μm 試験期間 35 日)

3.5 真鍮とりん青銅の組み合せ試験

3.5.1 実験条件

真鍮と無酸素銅を組み合わせた試験では今までの無酸素銅同士の試験に比べ多くの粒子が得られることがわかった。そこでMBDを促進させている要因を調べるため、今回はりん青銅と真鍮を組み合わせた試験を行った。マスク板にりん青銅、基板に真鍮を用いたものをマスク板りん青銅、マスク板に真鍮、基板にりん青銅を用いたものを基板りん青銅とし、それぞれの表面粗さは海水側が $R_z=1.6\mu\text{m}$ 、フィルタ側は $R_z=0.05\mu\text{m}$ とした。比較条件として基板真鍮と無酸素銅フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ も同様に試験した。試験条件を表3.5に示す。

3.5.2 実験結果および考察

図3.47にマスク板りん青銅の試験後の試験片写真、図3.48に基板りん青銅の試験後の試験片写真、図3.49に基板真鍮の試験後の試験片写真、図3.50に無酸素銅フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ の試験後の試験片写真を示す。マスク板りん青銅、基板りん青銅、基板真鍮とどれも真鍮側に析出粒子が見られ、りん青銅および無酸素銅側には析出粒子は確認できない。また、無酸素銅フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ でも析出粒子が確認できる。通常、基板側に析出粒子が確認できるがマスク板真鍮、基板真鍮と同様にマスク板りん青銅、基板りん青銅も真鍮側に粒子が析出している。また、マスク板りん青銅、基板りん青銅、基板真鍮ではりん青銅および無酸素銅側は外周部が腐食している。しかし赤茶色に腐食している部分は無酸素銅に比べりん青銅の方が狭いことがわかる。

図3.51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。マスク板りん青銅と基板真鍮は同程度の析出量であり、それに次いで基板りん青銅、無酸素銅フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ の順に析出量が多いことがわかる。

図3.52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。マスク板りん青銅と基板真鍮の析出量にあまり差は見られず、基板りん青銅、無酸素銅フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ の順に析出量が多いことがわかる。

図3.53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。3週目4週目ではマスク板りん青銅と基板真鍮に差は見られず、5週目ではマスク板りん青銅、基板真鍮、基板りん青銅、無酸素銅フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ の順に析出量が多いことがわかる。

図3.54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。4週目、5週目では基板りん青銅と基板真鍮に差はあまりみられなかった。すべての週を通してマスク板りん青銅の析出量が多いことがわかる。

図3.55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。3週目ではマスク板りん青銅、基板真鍮に差はあまりみられないが4週目、5週目ではマスク板りん青銅、基板真鍮、基板りん青銅、無酸素銅フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ の順に析出量が多いことがわかる。

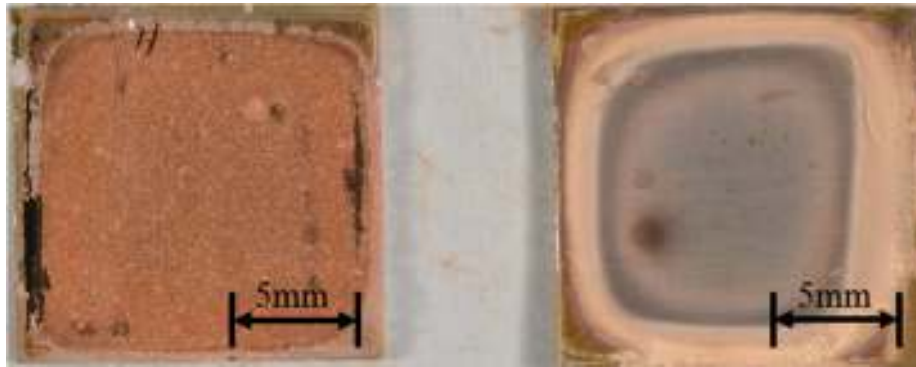
図 3.56 に 4 回分の実験結果の平均値を示す。この図からも確認できるように 3 週目ではマスク板りん青銅と基板真鍮に析出量に差は見られないが 4 週目、5 週目ではマスク板りん青銅、基板真鍮、基板りん青銅、無酸素銅フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ の順に析出量が多いことがわかる。

図 3.57 に実験 4 回分の析出面積と析出した銅粒子の平均粒子直径の関係を示す。どの条件においても析出面積による平均粒子直径の変動は見られない。

今回の実験結果より、マスク板りん青銅、基板真鍮、基板りん青銅、無酸素銅フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ の順に析出量が多くなることがわかった。真鍮との組み合わせ試験において無酸素銅とりん青銅に差は見られないが基板側に真鍮を置くことが MBD を促進させる条件であることがわかった。また、無酸素銅やりん青銅を真鍮と組み合わせることで MBD が促進されていることがわかった。これは、真鍮からはほとんど銅イオンは溶け出さず無酸素銅(りん青銅)からは銅イオンが溶け出しているので真鍮と無酸素銅(りん青銅)の間にフィルタを境界として銅イオン濃度の差が明確にでき、図 3.58 のように無酸素銅(りん青銅)から溶け出した銅イオンがフィルタを通過する際にフィルタに存在している微生物が銅イオンを濃縮し、銅イオン濃度の低い真鍮側に粒子として排出しているのではないかと考えられる。

表 3.5 真鍮とりん青銅の組み合わせ試験の試験条件
(C5191P-H, C1020-1/2H, C2801-1/4H)

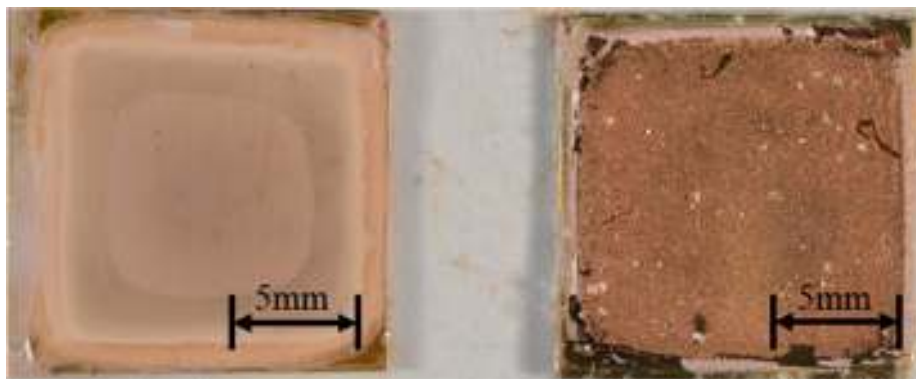
試験種別					フィルタ 処理条件			試験条件	
試験記号	試験海水	試験場所	マスク板 (海水側)	基板 (フ ィルタ 側)	枚 数	浸漬 温度	浸漬 期間	試験温度	試験 期間
			マスク板 (フィル タ側)	基板 (海 水側)					
1.6Pb0.05 F 0.05Bs1.6-15C	有菌 海水	タグボッ クス内	研磨面 $Rz=1.6$ μm	研磨面 $Rz=0.05$ μm	1 枚	25.1~ 28.2°C	5 日	22.8~ 28.2°C	3~5 週間
			研磨面 $Rz=0.05$ μm	研磨面 $Rz=1.6$ μm					
1.6Bs0.05F 0.05Pb1.6-15C	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~ 28.2°C	5 日	22.8~ 28.2°C	3~5 週間
			研磨面 $Rz=0.05$ μm	研磨面 $Rz=1.6$ μm					
1.6Cu0.05F 0.05Bs1.6-15C	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~ 28.2°C	5 日	22.8~ 28.2°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~ 28.2°C	5 日	22.8~ 28.2°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 3.47 試験後の試験片写真(マスク板りん青銅, 試験期間 35 日)



(a) 基板

(b) マスク板

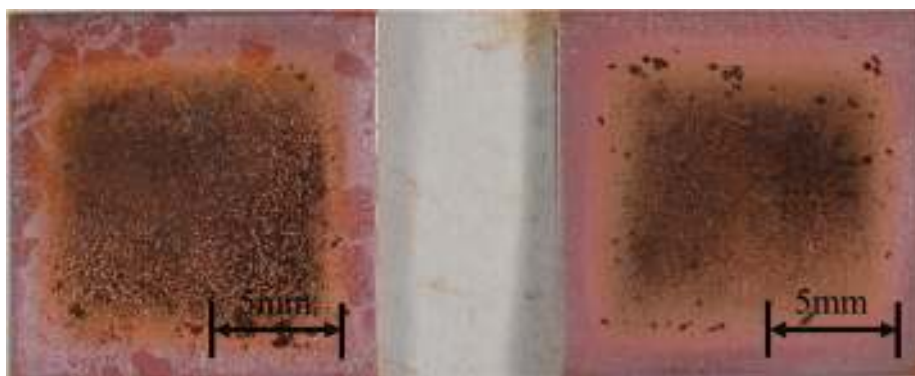
図 3.48 試験後の試験片写真(基板りん青銅, 試験期間 35 日)



(a) 基板

(b) マスク板

図 3.49 試験後の試験片写真(基板真鍮, 試験期間 35 日)



(a) 基板

(b) マスク板

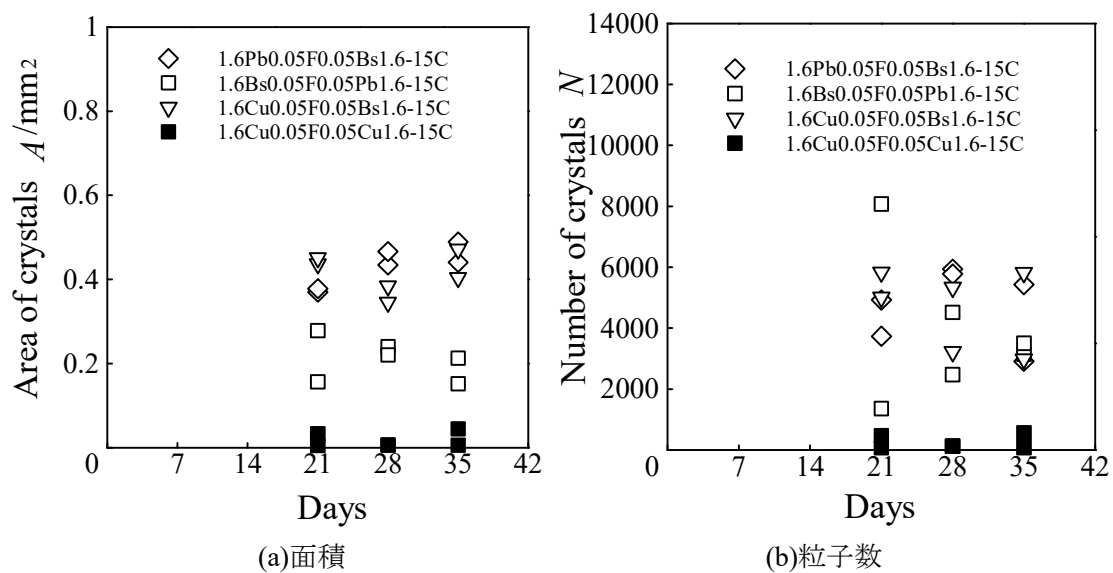
図 3.50 試験後の試験片写真(無酸素銅フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$, 試験期間 35 日)

図 3.51 粒子面積および粒子数

(マスク板りん青銅, 基板りん青銅, 基板真鍮, 無酸素銅フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ 1 回目)

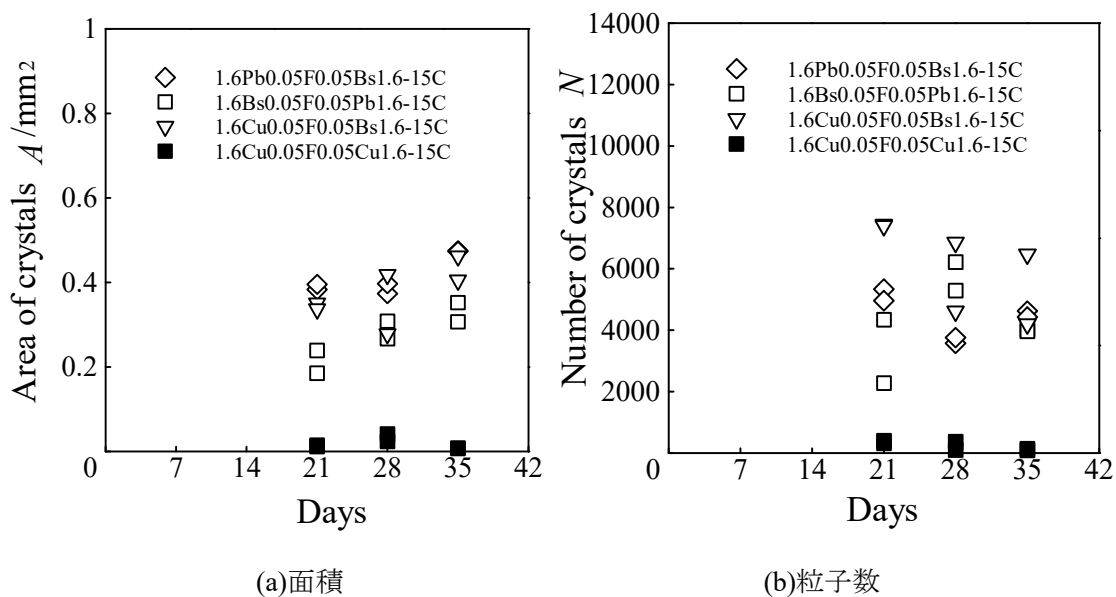


図 3.52 粒子面積および粒子数

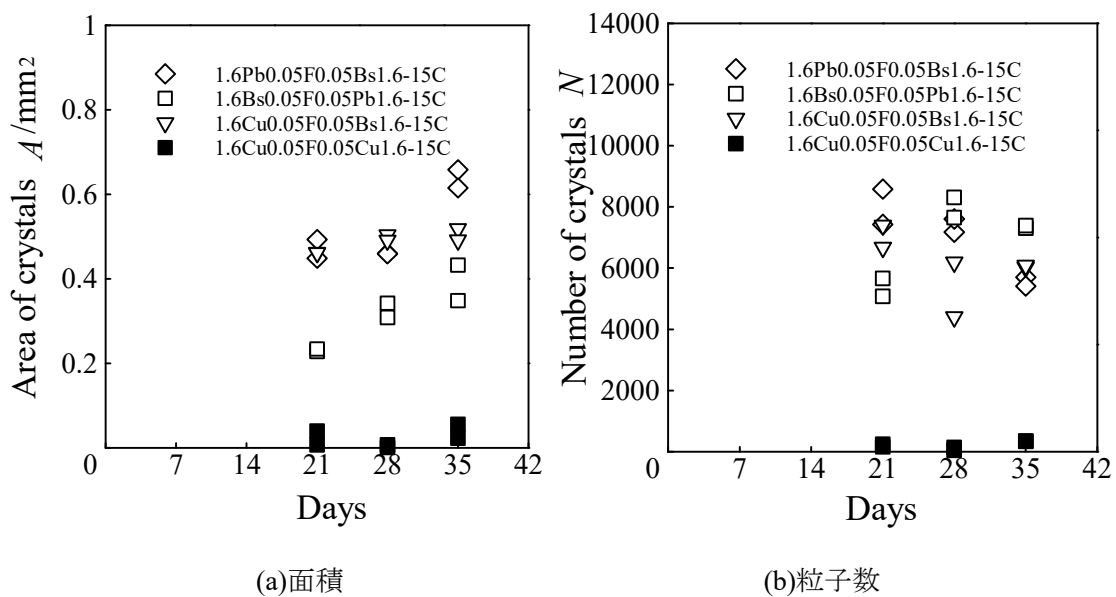
(マスク板りん青銅, 基板りん青銅, 基板真鍮, 無酸素銅フィルタ側 0.05 μm 2 回目)

図 3.53 粒子面積および粒子数

(マスク板りん青銅, 基板りん青銅, 基板真鍮, 無酸素銅フィルタ側 0.05 μm 3 回目)

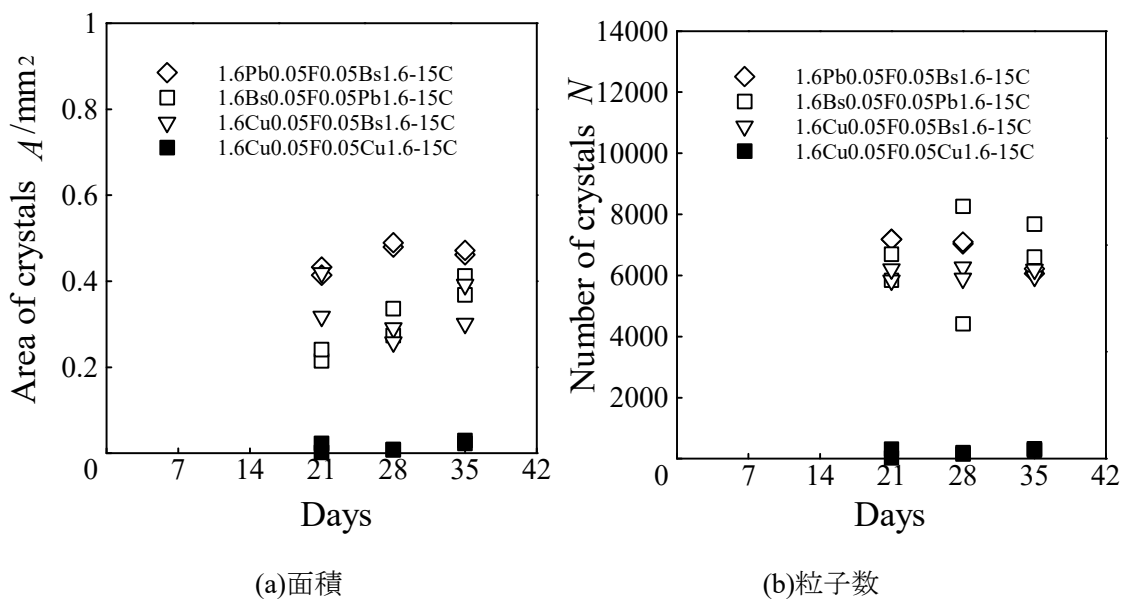


図 3.54 粒子面積および粒子数

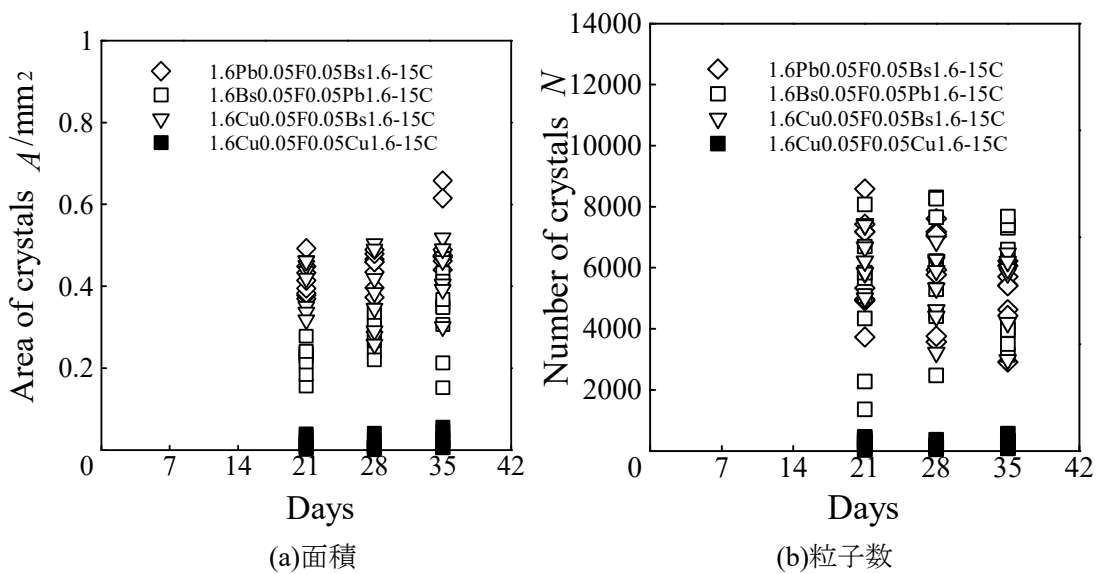
(マスク板りん青銅, 基板りん青銅, 基板真鍮, 無酸素銅フィルタ側 0.05 μm 4回目)

図 3.55 粒子面積および粒子数

(マスク板りん青銅, 基板りん青銅, 基板真鍮, 無酸素銅フィルタ側 0.05 μm まとめ)

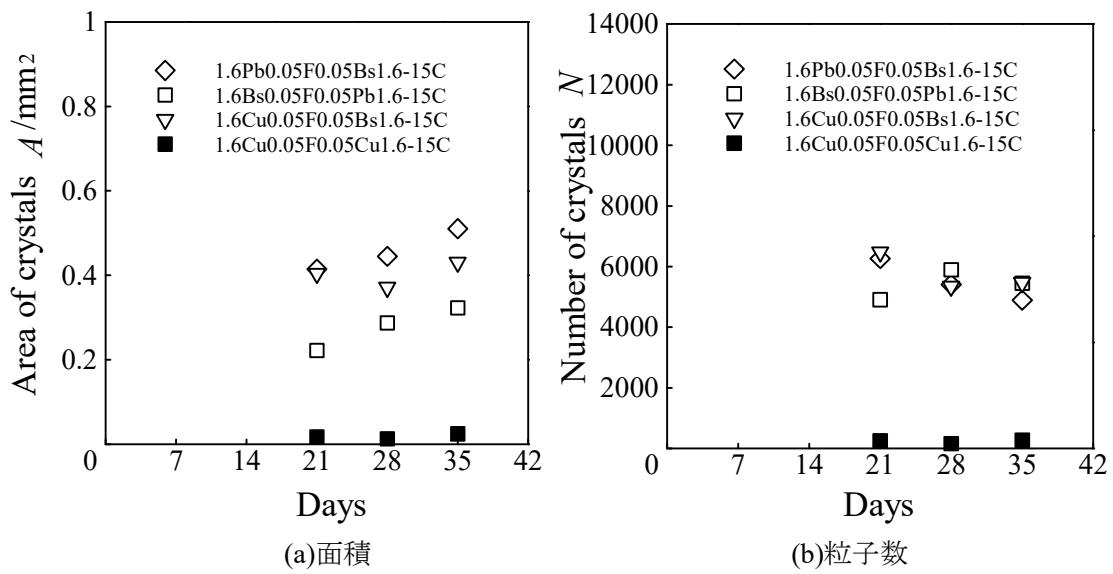


図 3.56 面積分布および平均粒子直径

(マスク板りん青銅, 基板りん青銅, 基板真鍮, 無酸素銅フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ 平均値)

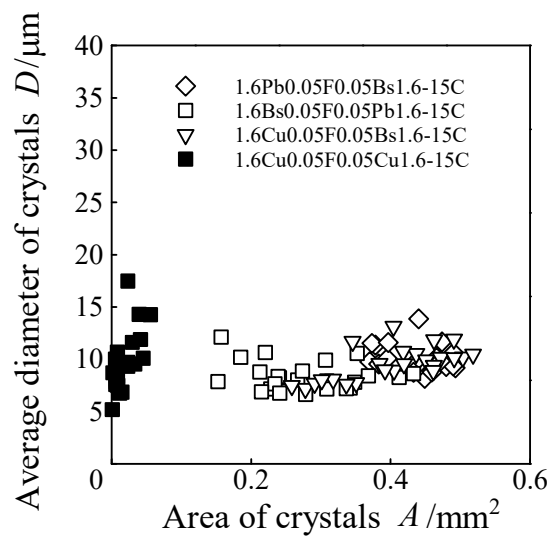


図 3.57 粒子面積および平均粒子直径

(マスク板りん青銅, 基板りん青銅, 基板真鍮, 無酸素銅フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$)

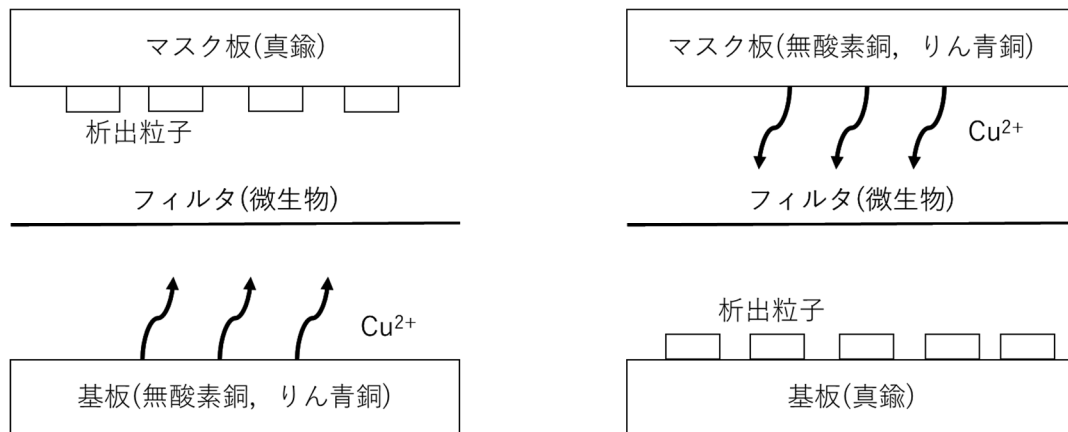


図 3.58 真鍮と無酸素銅(りん青銅)の組み合わせ試験の析出メカニズム推察

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 3.59~図 3.63 に示す. 真鍮標準無酸素銅標準試験では pH=7.8~8.4 の間の値をとっており平均して 8.0 付近の値をとっていることがわかる. 条件による明確な差はみられないが真鍮とりん青銅を組み合わせた試験を除き, フィルタ側の表面粗さを $R_z=0.05\mu\text{m}$ にした試験では銅イオン濃度を上げた試験を除き pH が初期値に比べて上昇する傾向が見られる. 真鍮とりん青銅を組み合わせた試験では初期値からの変動があまりみられなかった.

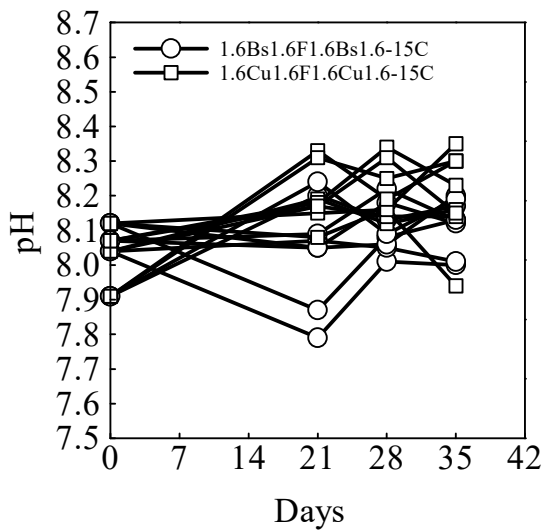


図 3.59

(真鍮標準, 無酸素銅標準)

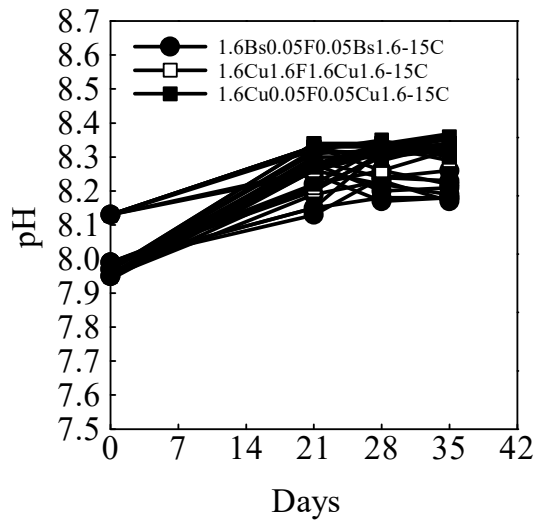


図 3.60

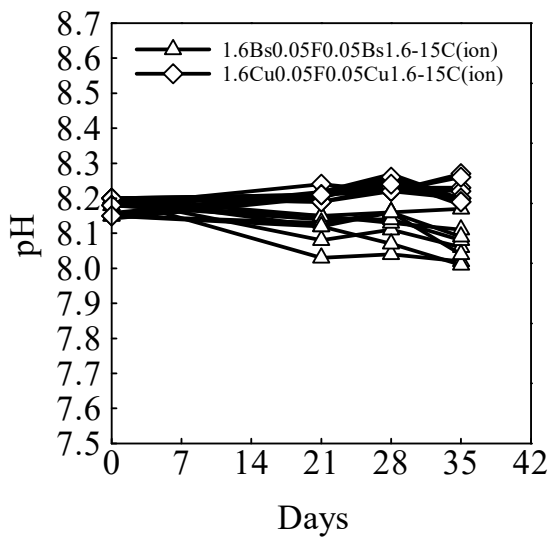
(真鍮フィルタ側 0.05 μ m, 無酸素銅標準,
無酸素銅フィルタ側 0.05 μ m)

図 3.61

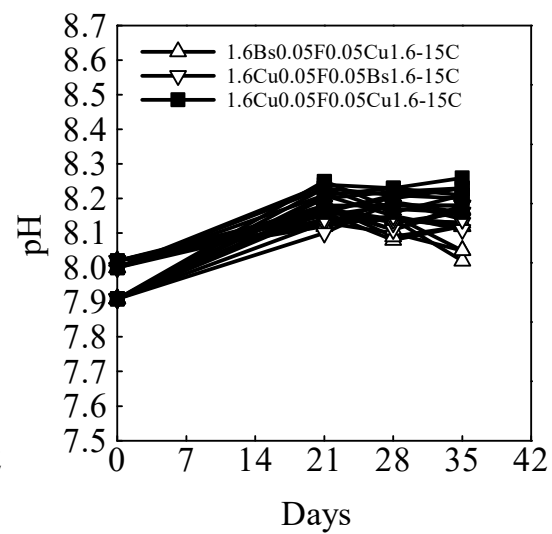
(真鍮フィルタ側 0.05 μ m 高濃度,
無酸素銅フィルタ側 0.05 μ m 高濃度)

図 3.62

(マスク板真鍮, 基板真鍮
無酸素銅フィルタ側 0.05 μ m)

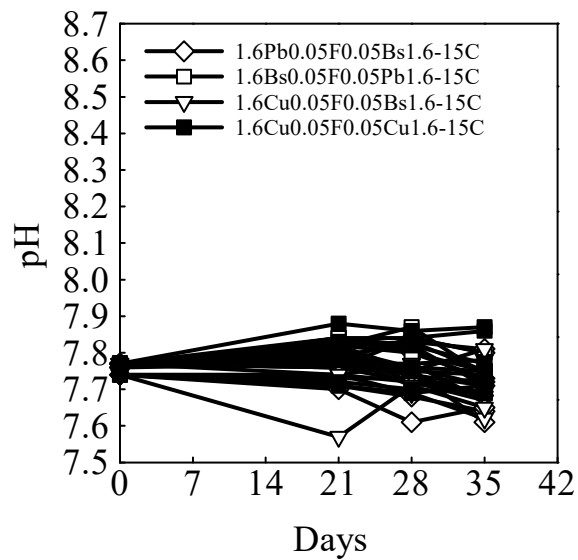


図 3.63

(マスク板りん青銅, 基板りん青銅
基板真鍮, 無酸素銅フィルタ側 0.05 μ m)

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 3.64~図 3.68 に DO の測定結果を示す. 銅イオン濃度を上げた試験を除き DO の値が試験前, 試験後で大きな変化は見られない. 銅イオン濃度を上げた場合, 初期値は低い, 試験後の溶存酸素濃度は他の条件と同程度になっていることがわかる. 海水の銅イオン濃度を上げるため, 無酸素銅を腐食させる際に酸素が使われ, 溶存酸素の初期値が低くなっていると考えられる.

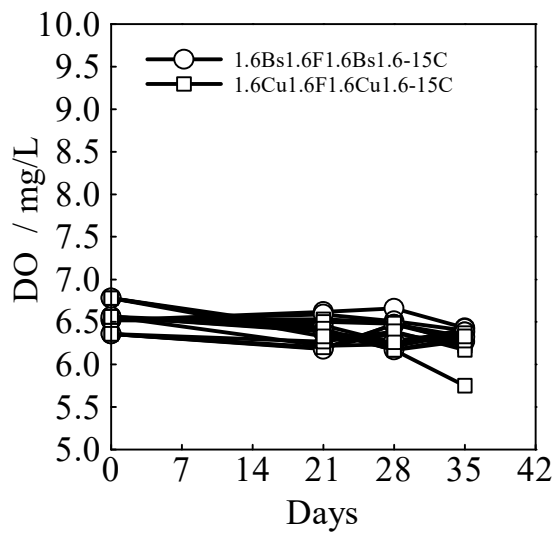


図 3.64

(真鍮標準, 無酸素銅標準)

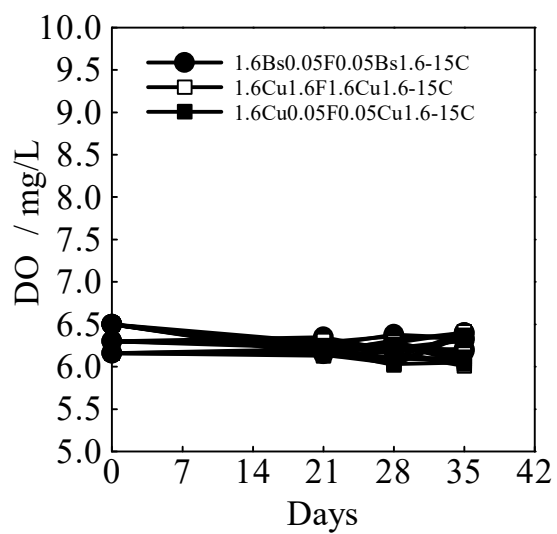


図 3.65

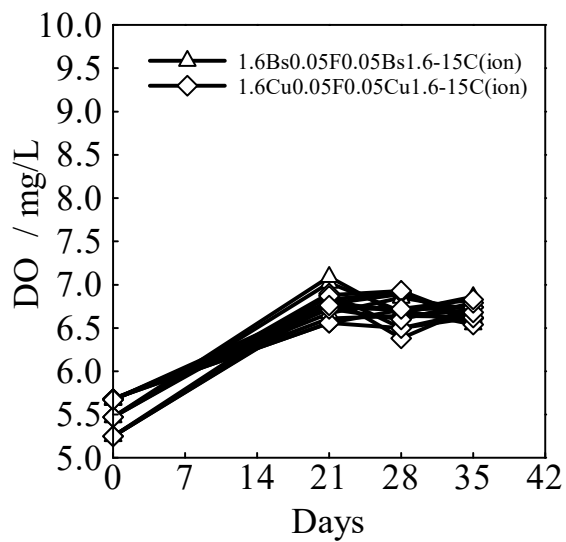
(真鍮フィルタ側 0.05 μ m, 無酸素銅標準
無酸素銅フィルタ側 0.05 μ m)

図 3.66

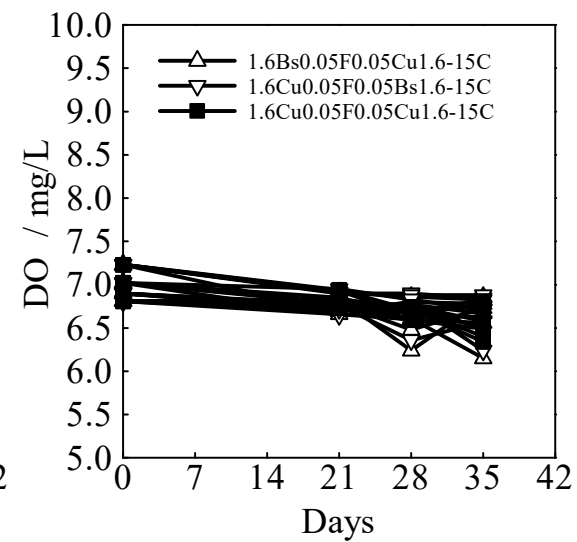
(真鍮フィルタ側 0.05 μ m 高濃度,
無酸素銅フィルタ側 0.05 μ m 高濃度)

図 3.67

(マスク板真鍮, 基板真鍮
無酸素銅フィルタ側 0.05 μ m)

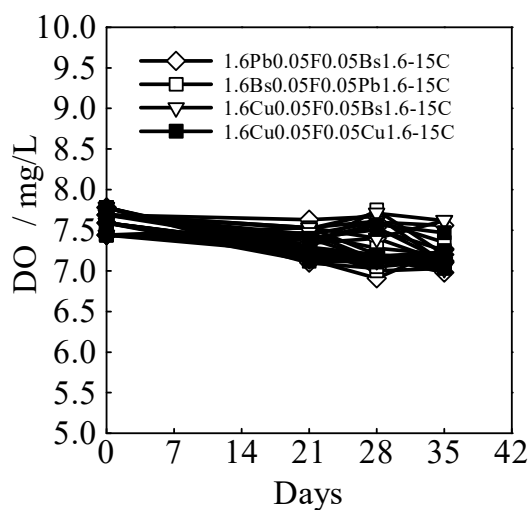


図 3.68

(マスク板りん青銅, 基板りん青銅
基板真鍮, 無酸素銅フィルタ側 0.05 μ m)

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 3.69～図 3.73 に銅イオン濃度の測定結果を示す。真鍮同士での試験ではどちらも銅イオン濃度が上昇することはなかった。無酸素銅を用いた試験では銅イオン濃度が上昇している。また基板真鍮では銅イオン濃度がわずかに上昇しているが、マスク板真鍮では銅イオン濃度は上昇していないことがわかる。これは基板真鍮の方が無酸素銅が海水に触れている面積が大きく、マスク板真鍮よりも多く銅イオンが溶け出しているからだと考えられる。真鍮とりん青銅の組み合わせ試験では無酸素銅同士に比べ他の条件の方が銅イオン濃度が上昇しづらいことがわかる。しかしながら真鍮と無酸素銅、りん青銅の組み合わせ試験の方が無酸素銅同士の試験よりも析出量が多いことから海水の銅イオン濃度ではなくマスク板と基板の間の銅イオン濃度の差が重要ではないかと考えられる。

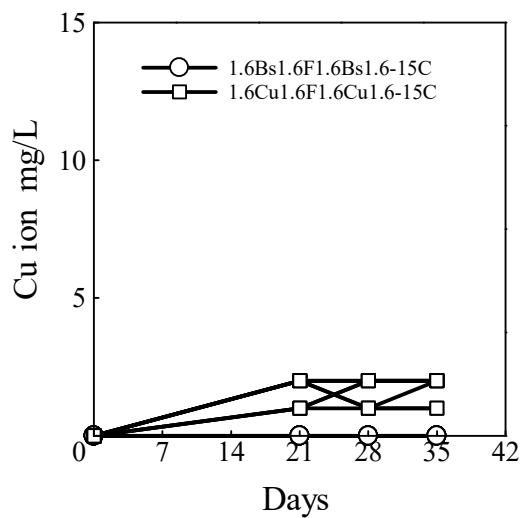


図 3.69

(真鍮標準, 無酸素銅標準)

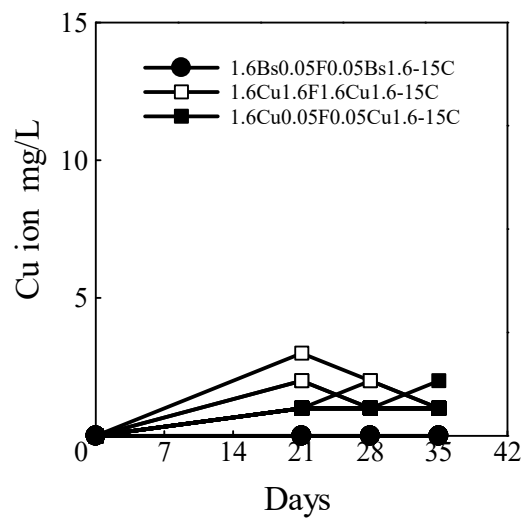


図 3.70

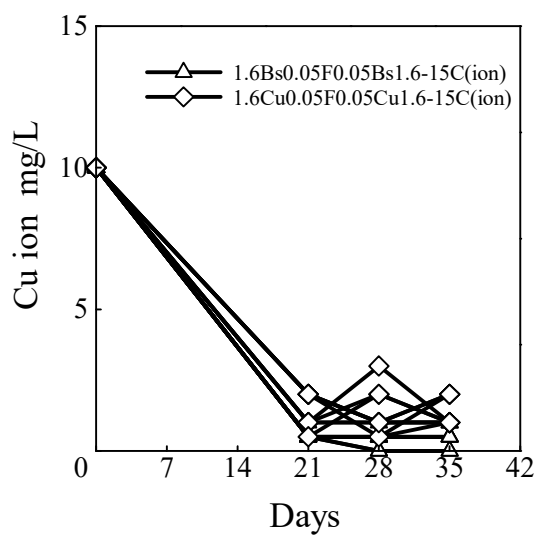
(真鍮フィルタ側 0.05 μ m, 無酸素銅標準,
無酸素銅フィルタ側 0.05 μ m)

図 3.71

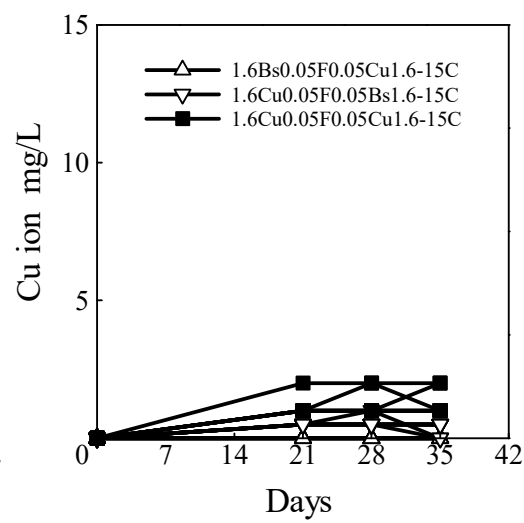
(真鍮フィルタ側 0.05 μ m 高濃度,
無酸素銅フィルタ側 0.05 μ m 高濃度)

図 3.72

(マスク板真鍮, 基板真鍮
無酸素銅フィルタ側 0.05 μ m)

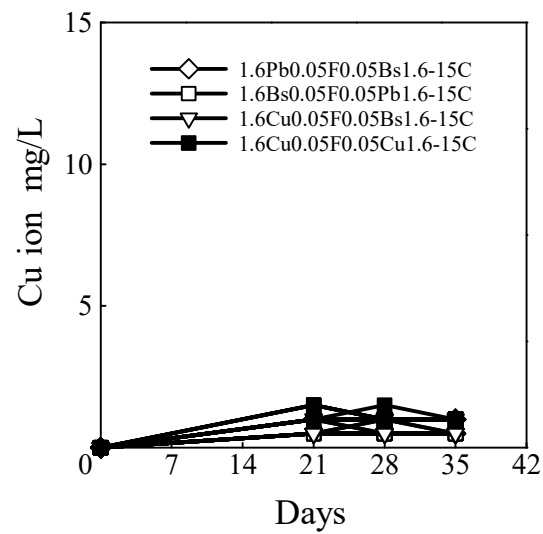


図 3.73

(マスク板りん青銅, 基板りん青銅
基板真鍮, 無酸素銅フィルタ側 0.05 μ m)

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 3.74~図 3.84 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。

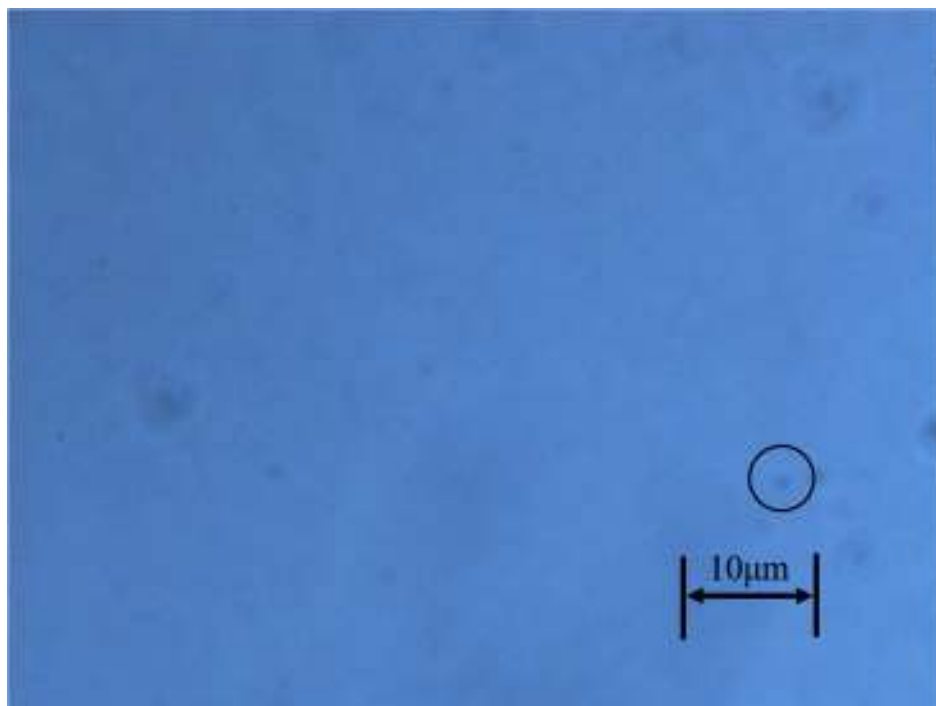


図 3.74 試験前海水で観察された微生物

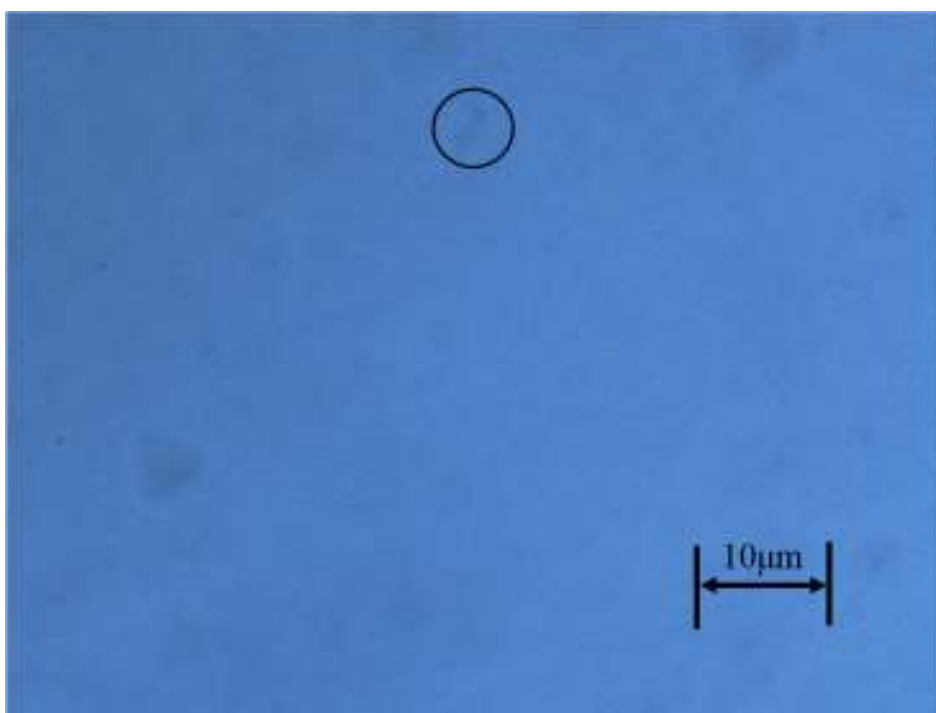


図 3.75 試験後海水で観察された微生物(真鍮標準, 試験期間 35 日)

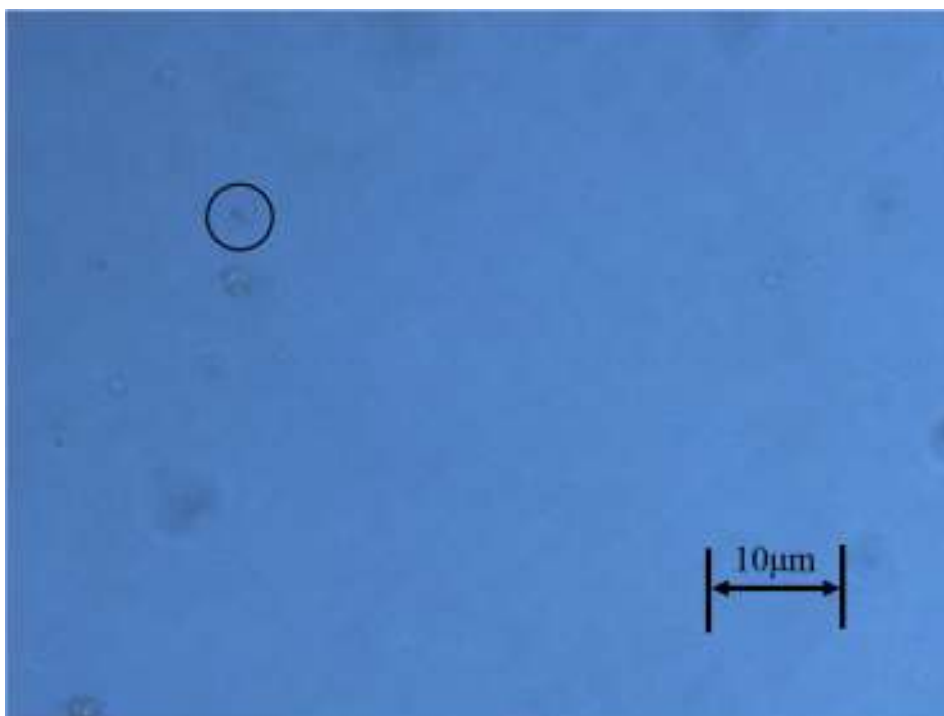


図 3.76 試験後海水で観察された微生物(無酸素銅標準, 試験期間 28 日)

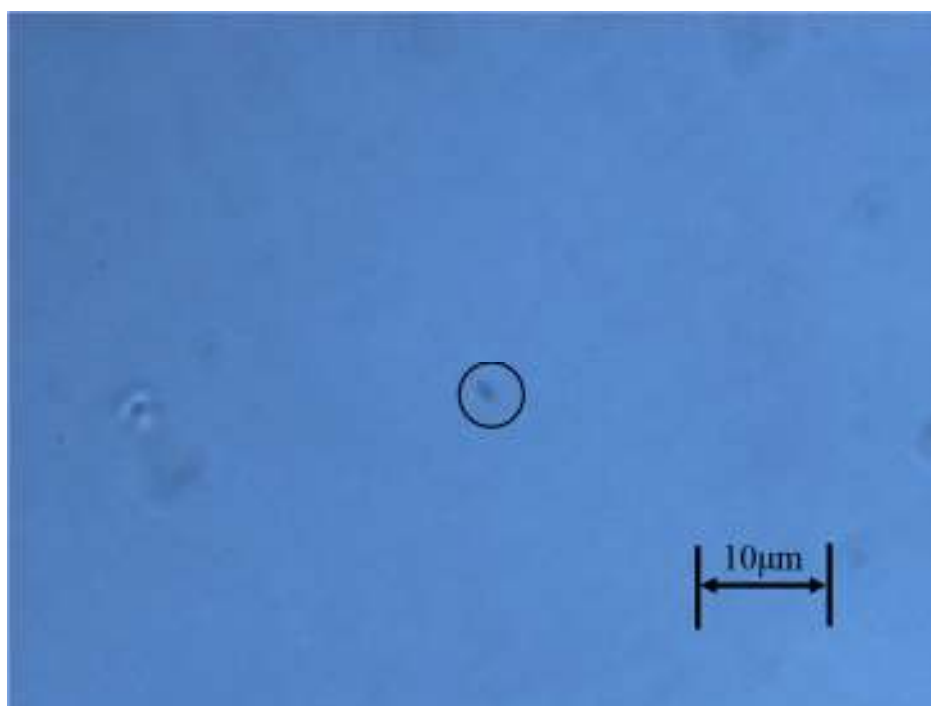


図 3.77 試験後の観察された微生物(真鋅フィルタ側 0.05μm 試験期間 21 日)

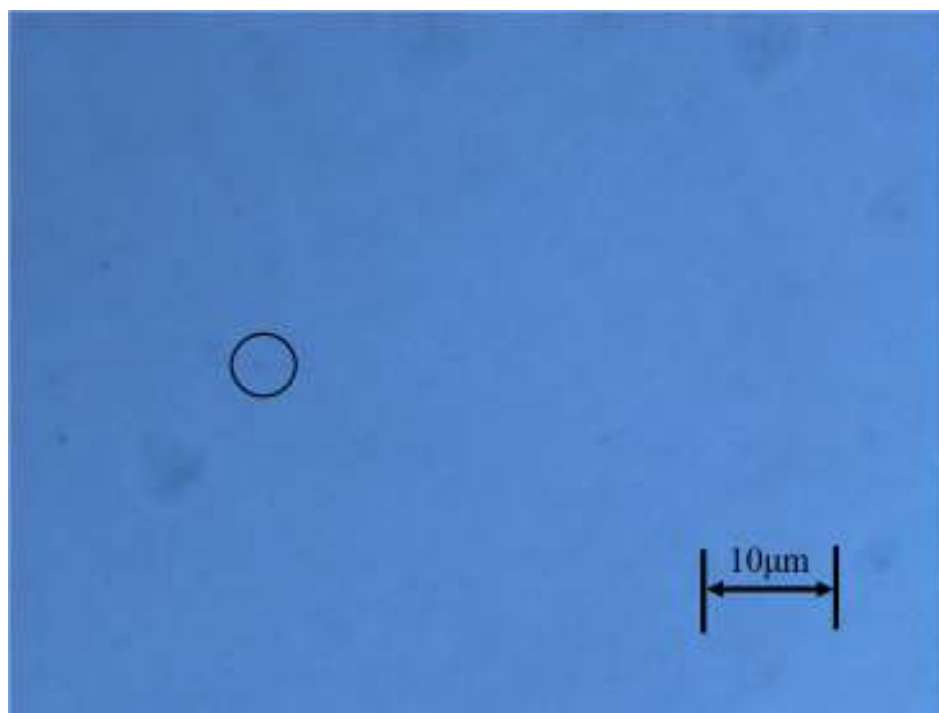


図 3.78 試験後の観察された微生物(無酸素銅フィルタ側 0.05 μm 試験期間 28 日)

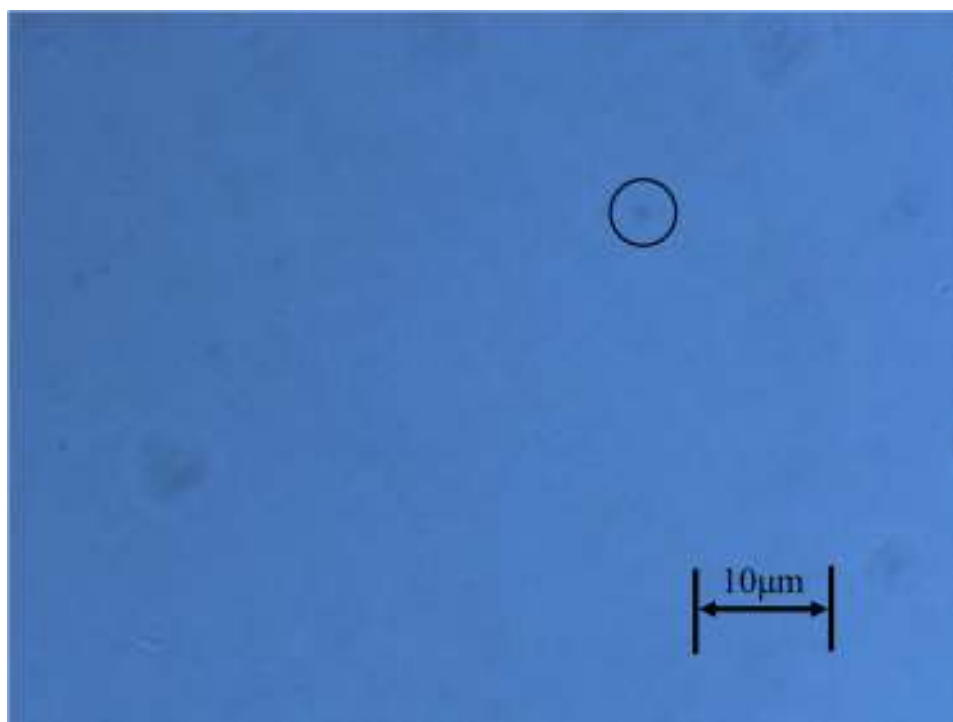


図 3.79 試験後の観察された微生物(真鍮フィルタ側 0.05 μm 高濃度 試験期間 28 日)

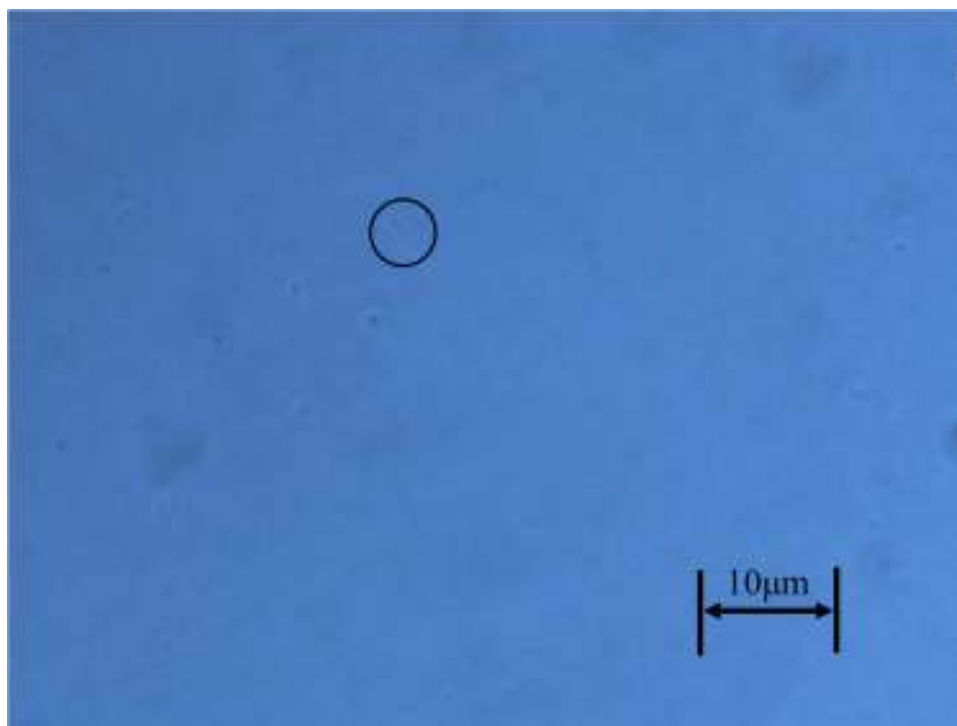


図 3.80 試験後の観察された微生物(無酸素銅フィルタ側 0.05μm 高濃度 試験期間 28 日)

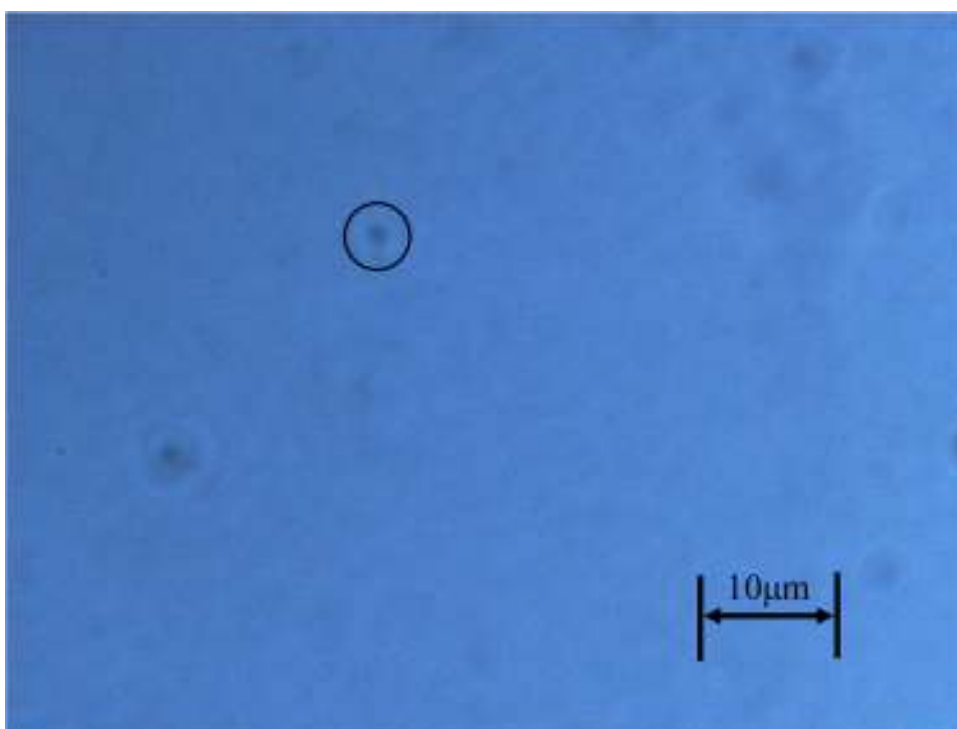


図 3.81 試験後の観察された微生物(マスク板真鍮 試験期間 28 日)

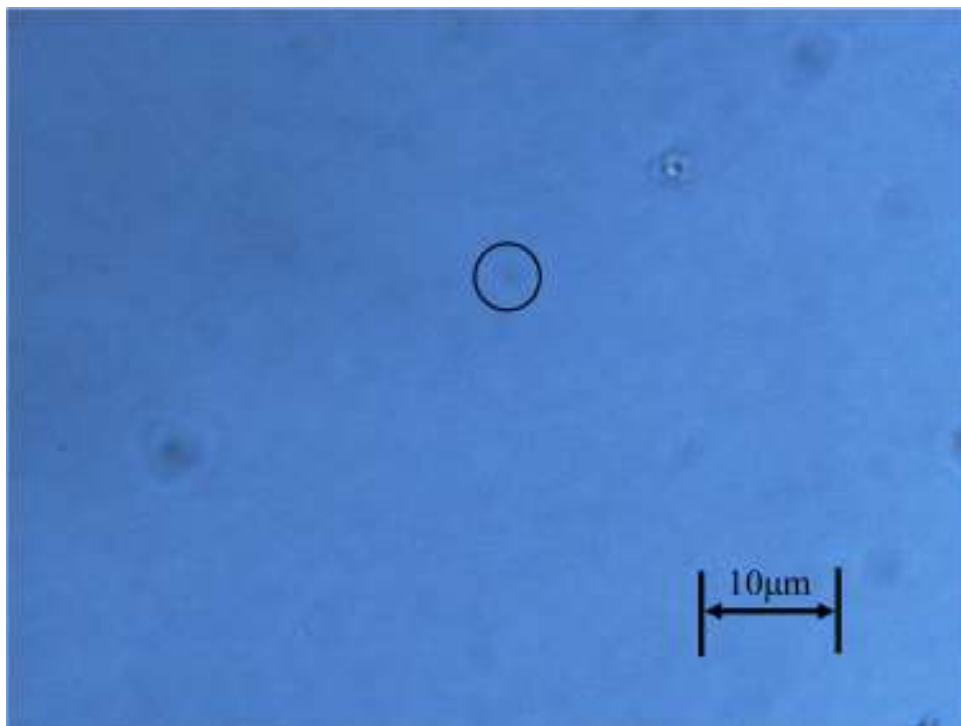


図 3.82 試験後の観察された微生物(基板真鍮 試験期間 28 日)

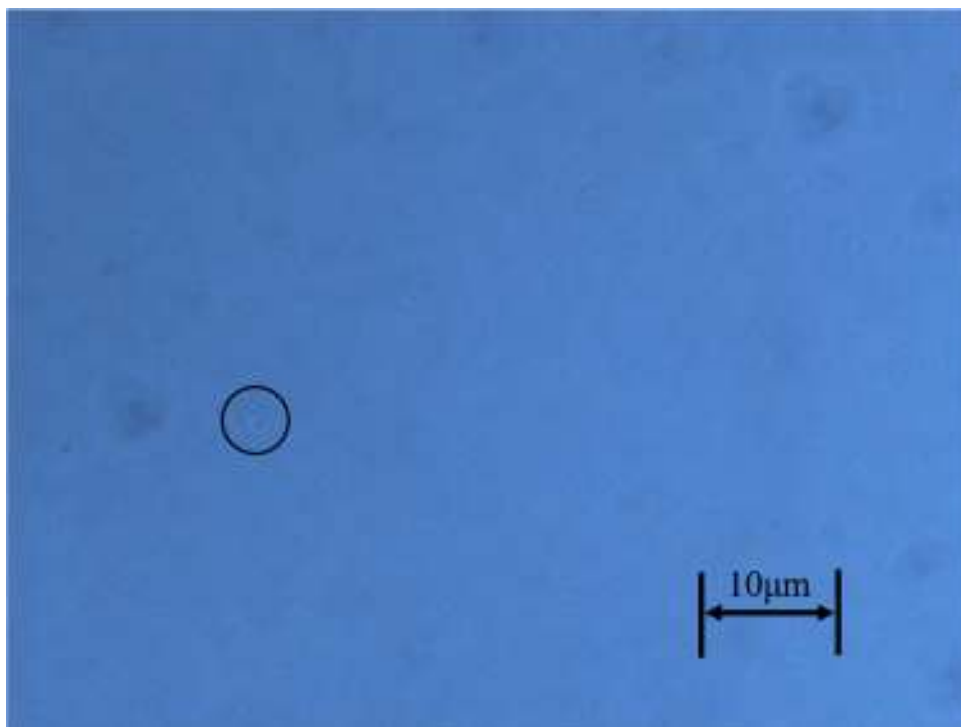


図 3.83 試験後の観察された微生物(マスク板りん青銅 試験期間 28 日)

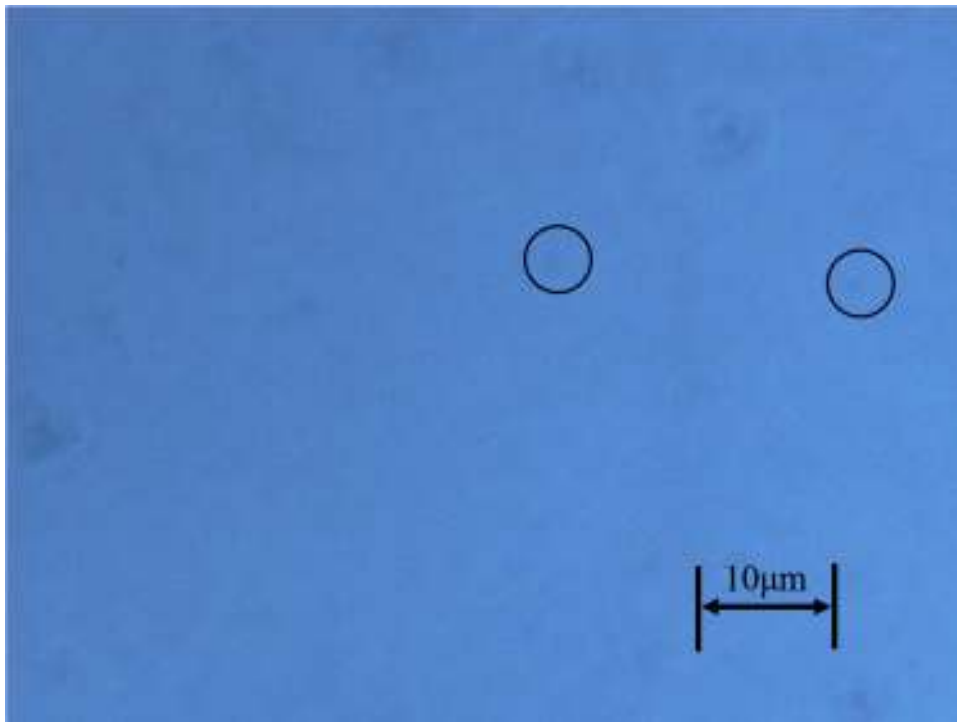


図 3.84 試験後の観察された微生物(基板りん青銅 試験期間 35 日)

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 3.85～図 3.96 に示す。球菌, 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。

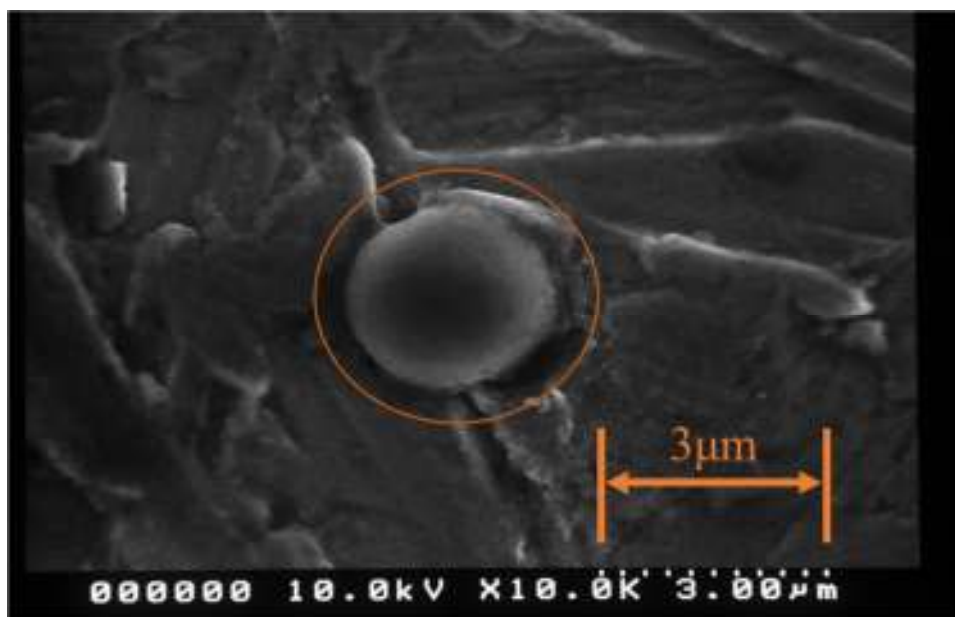


図 3.85 試験前海水で観測された球菌

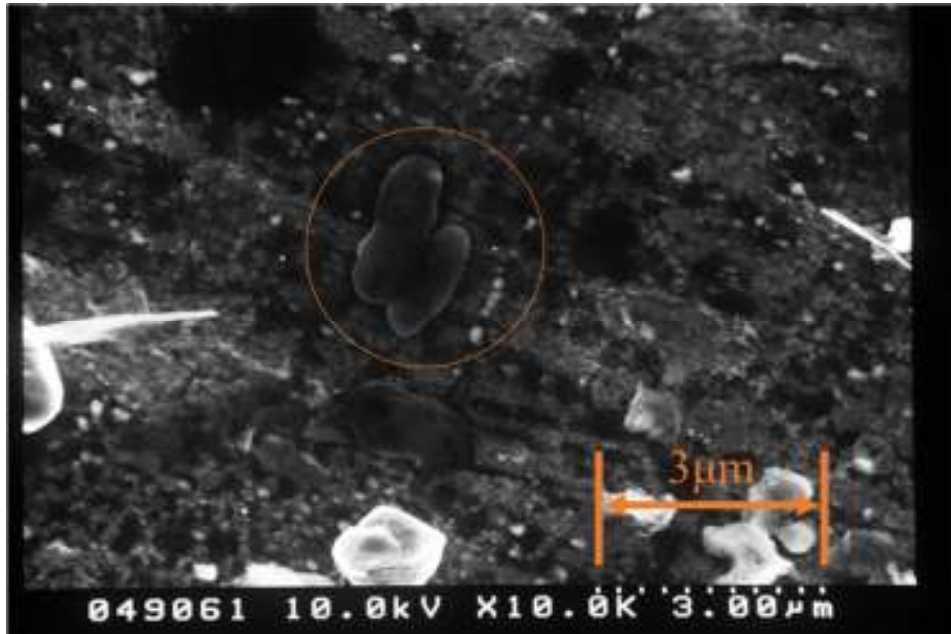


図 3.86 試験後の基板上で確認された桿菌
(真鍮フィルタ側 0.05µm 試験期間 21 日)

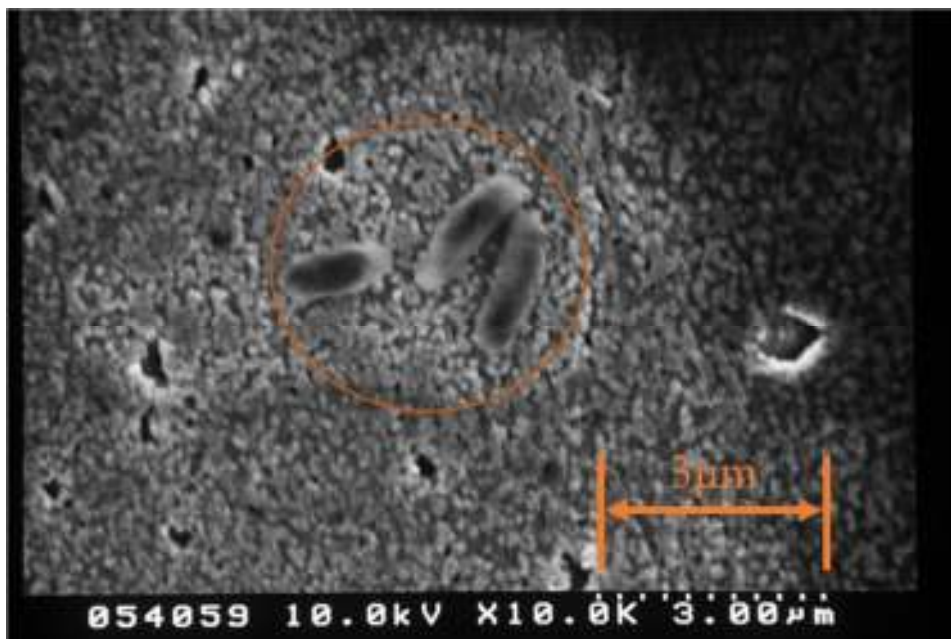


図 3.87 試験後の基板上で確認された桿菌
(無酸素銅フィルタ側 0.05µm 試験期間 35 日)

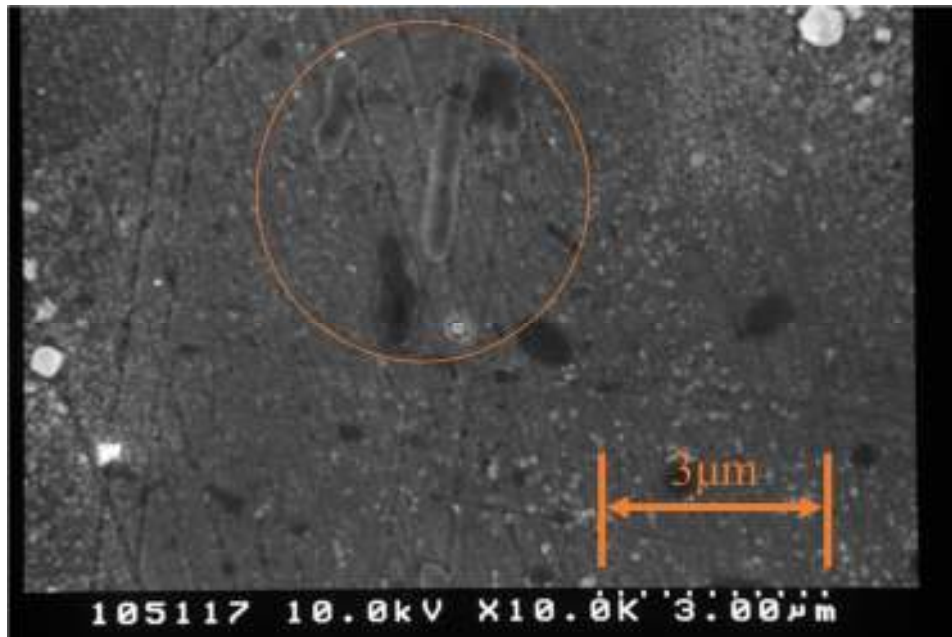


図 3.88 試験後の基板上で確認された桿菌
(無酸素銅フィルタ側 0.05μm 試験期間 28 日)

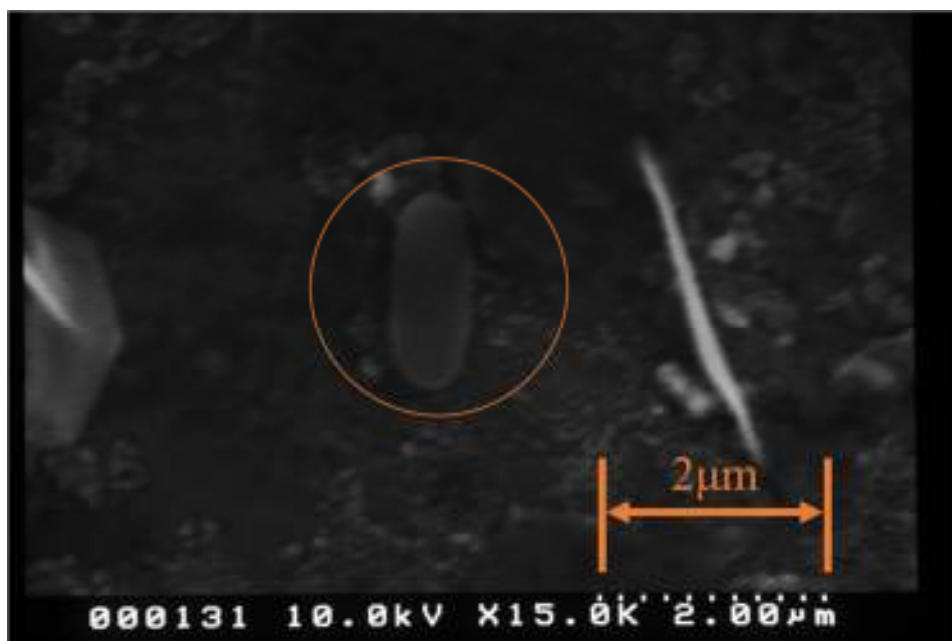


図 3.89 試験後の基板上で確認された桿菌
(真鍮フィルタ側 0.05μm 試験期間 35 日)

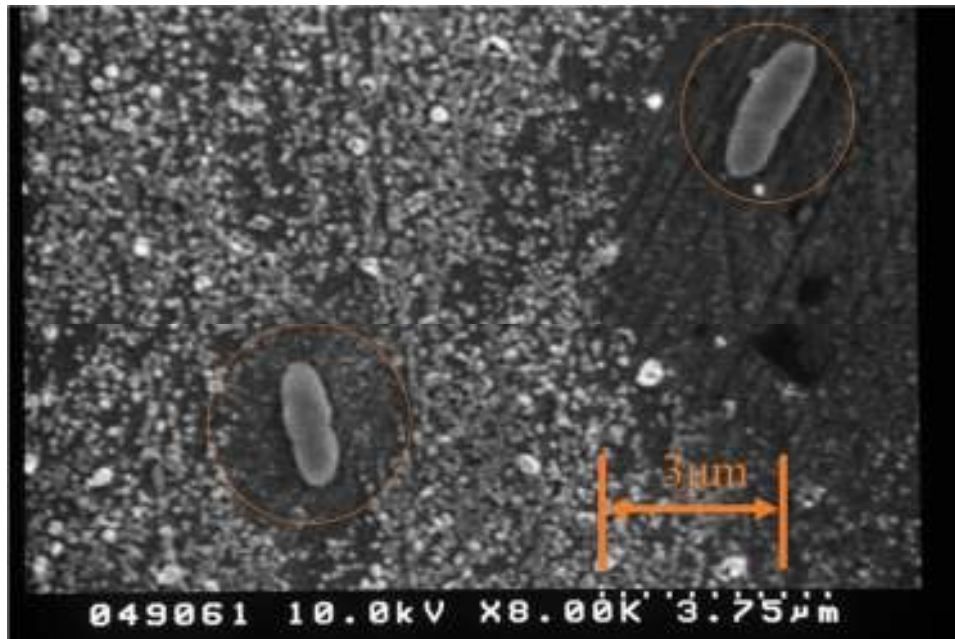


図 3.90 試験後の基板上で確認された桿菌
(無酸素銅フィルタ側 0.05μm 試験期間 21 日)

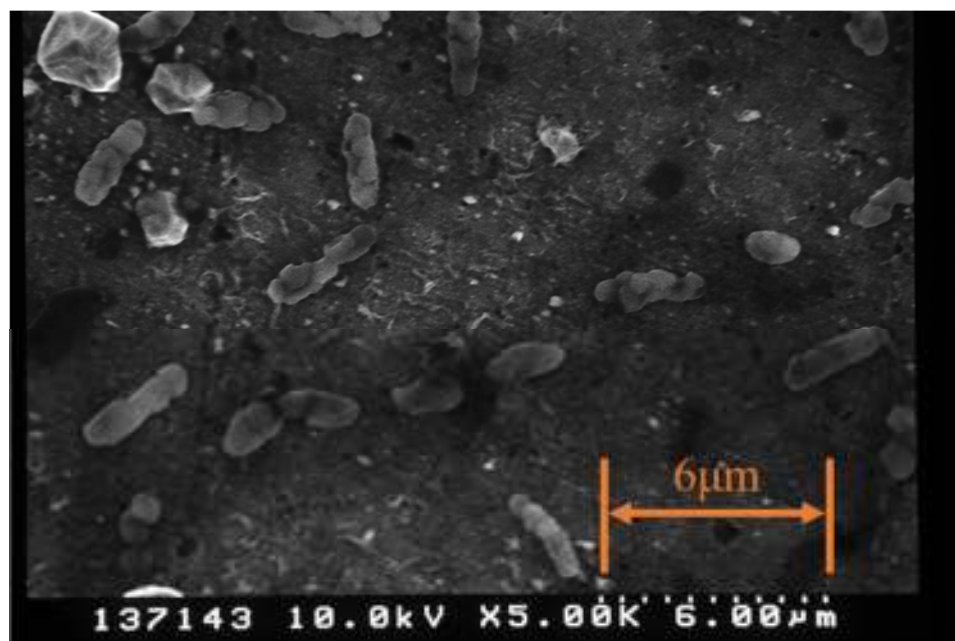


図 3.91 試験後の基板上で確認された桿菌
(真鍮フィルタ側 0.05μm 高濃度 試験期間 35 日)

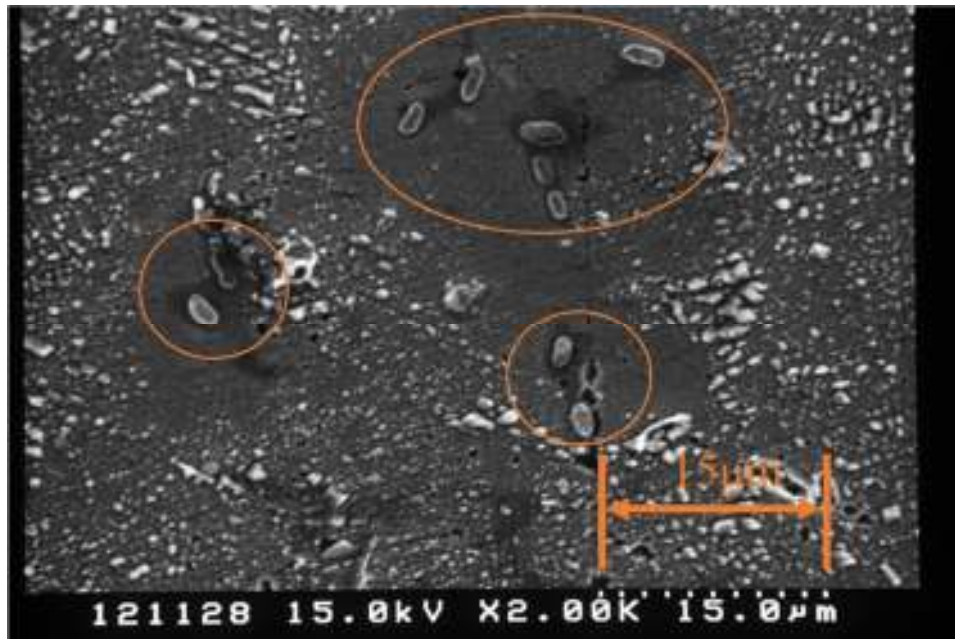


図 3.92 試験後の基板上で確認された桿菌
(無酸素銅フィルタ側 0.05 μm 高濃度 試験期間 21 日)

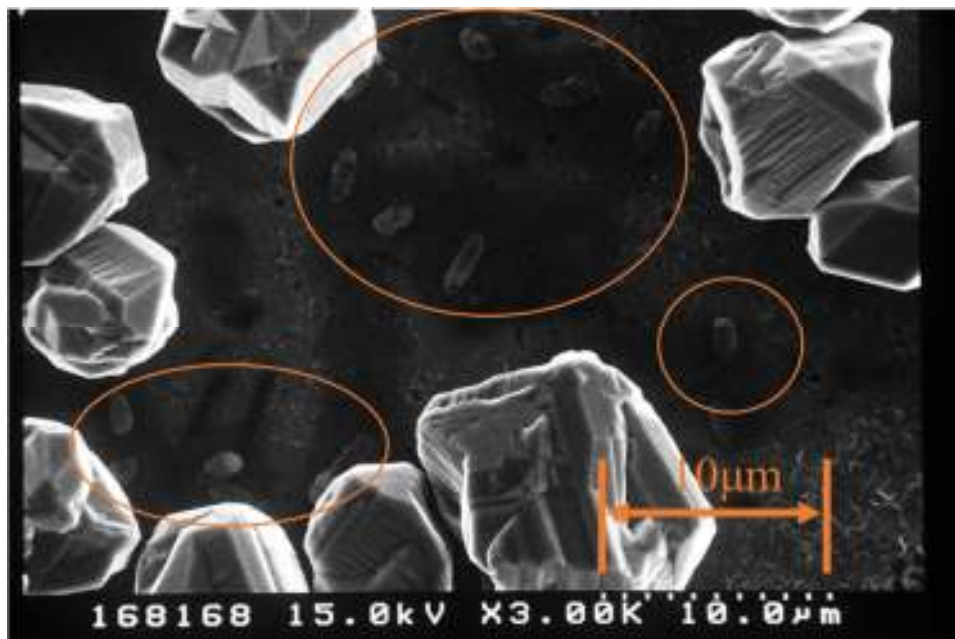


図 3.93 試験後の基板上で確認された桿菌
(基板真鍮 試験期間 21 日)

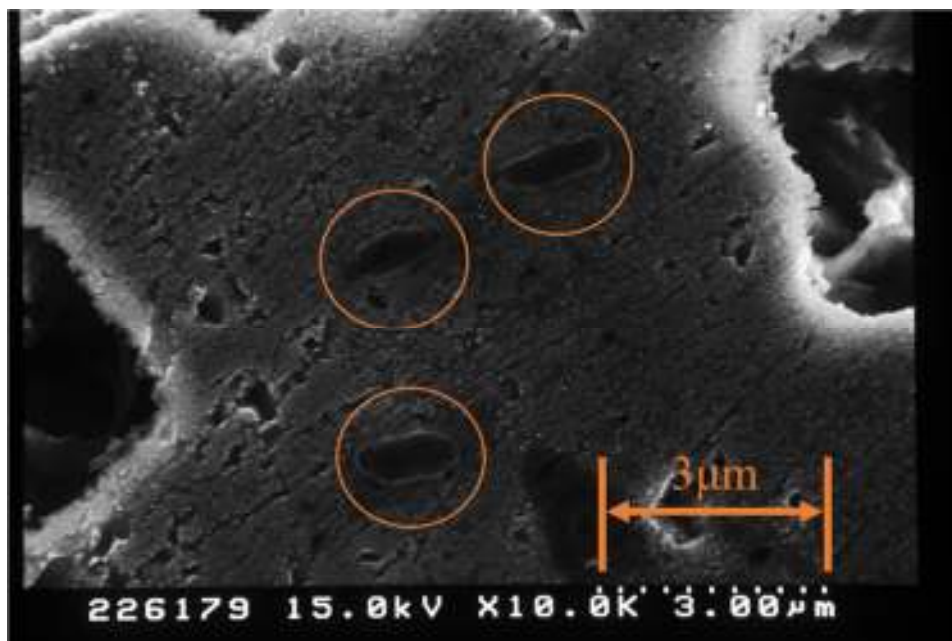


図 3.94 試験後の基板上で確認された桿菌
(マスク板真鍮 試験期間 35 日)

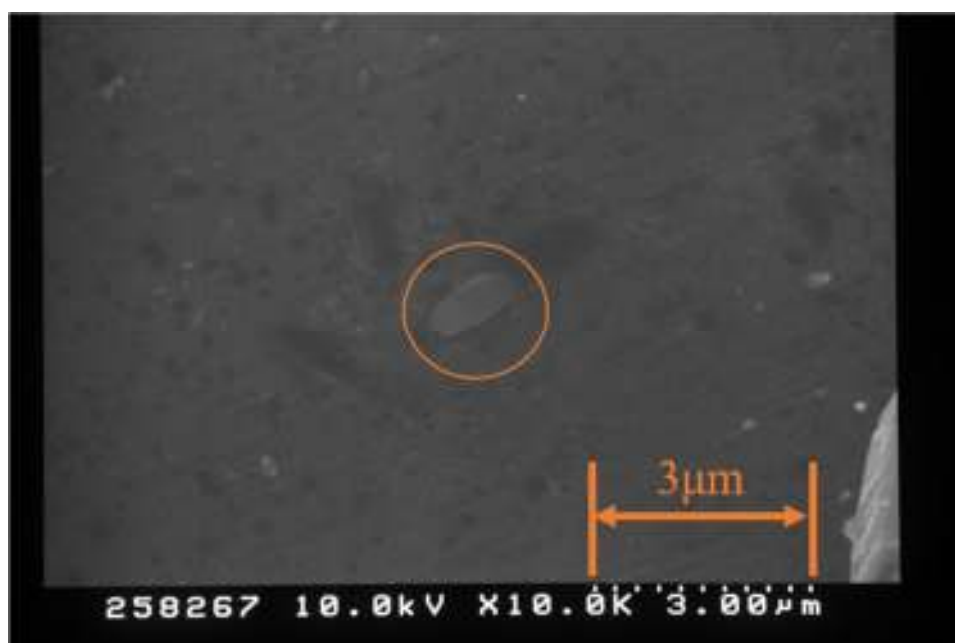


図 3.95 試験後のマスク板上で確認された桿菌
(基板りん青銅 試験期間 28 日)

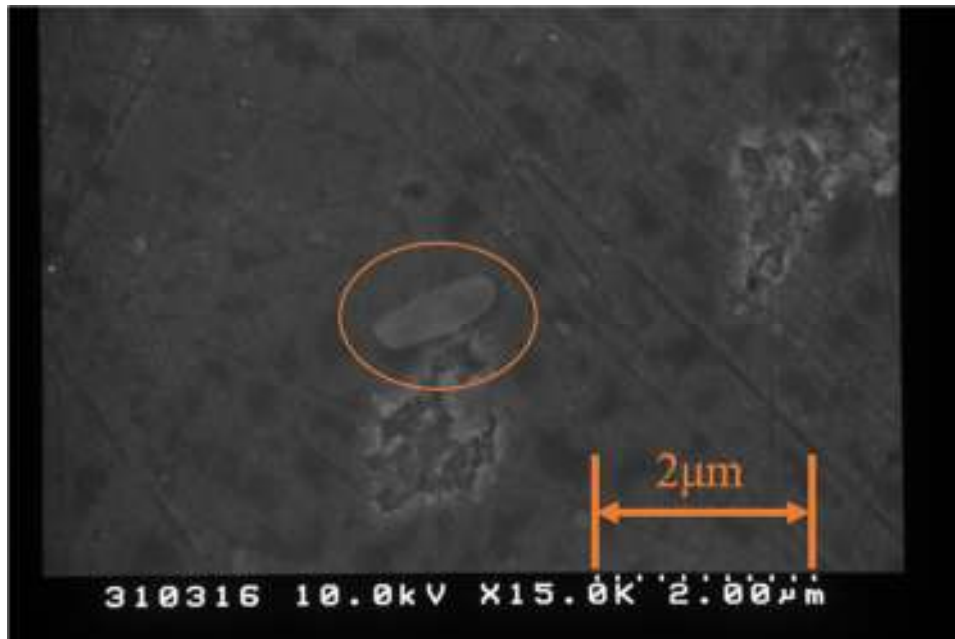


図 3.96 試験後の基板上で確認された桿菌
(マスク板りん青銅 試験期間 35 日)

最後に本研究で得られた結果を表 3.7, 表 3.8 に示す.

表 3.7 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	フィルタ浸漬			試験条件		結果	
						枚数	温度	日数	温度	日数	析出箇所	析出開始日
真鍮標準	1.6Bs1.6F 1.6Bs1.6-15C	C2801- 1/4H研磨面	C2801- 1/4H研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌海水 (2019年採取)	1	26.5~ 27.6°C	5日	22.7~ 29.4°C	3~5 週間	—	×
	1.6Bs1.6F 1.6Bs1.6-15C	C2801- 1/4H研磨面	C2801- 1/4H研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌海水 (2019年採取)	1	25.4~ 26.7°C	5日	22.7~ 29.4°C	3~5 週間	—	×
	1.6Bs1.6F 1.6Bs1.6-15C	C2801- 1/4H研磨面	C2801- 1/4H研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌海水 (2019年採取)	1	26.3~ 27.0°C	5日	22.7~ 27.0°C	3~5 週間	—	×
	1.6Bs1.6F 1.6Bs1.6-15C	C2801- 1/4H研磨面	C2801- 1/4H研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌海水 (2019年採取)	1	24.8~ 26.9°C	5日	22.7~ 26.6°C	3~5 週間	—	×
無酸素銅標準	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 (2019年採取)	1	26.5~ 27.6°C	5日	22.7~ 29.4°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 (2019年採取)	1	25.4~ 26.7°C	5日	22.7~ 29.4°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 (2019年採取)	1	26.3~ 27.0°C	5日	22.7~ 27.0°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 (2019年採取)	1	24.8~ 26.9°C	5日	22.7~ 26.6°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 (2019年採取)	1	23.2~ 24.8°C	5日	22.7~ 26.6°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 (2019年採取)	1	22.7~ 26.6°C	5日	24.2~ 26.5°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 (2019年採取)	1	24.3~ 26.4°C	5日	24.2~ 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 (2019年採取)	1	25.1~ 26.2°C	5日	24.2~ 27.4°C	3~5 週間	基板	3週目
真鍮フィルタ側 0.05μm	1.6Bs0.05F 0.05Bs1.6-15C	C2801- 1/4H研磨面	C2801- 1/4H研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌海水 (2019年採取)	1	23.2~ 24.8°C	5日	22.7~ 26.6°C	3~5 週間	—	×
	1.6Bs0.05F 0.05Bs1.6-15C	C2801- 1/4H研磨面	C2801- 1/4H研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌海水 (2019年採取)	1	22.7~ 26.6°C	5日	24.2~ 26.5°C	3~5 週間	—	×
	1.6Bs0.05F 0.05Bs1.6-15C	C2801- 1/4H研磨面	C2801- 1/4H研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌海水 (2019年採取)	1	24.3~ 26.4°C	5日	24.2~ 27.4°C	3~5 週間	—	×
	1.6Bs0.05F 0.05Bs1.6-15C	C2801- 1/4H研磨面	C2801- 1/4H研磨面	滅菌 15×15mm ²	有菌海水 (2019年採取)	1	25.1~ 26.2°C	5日	24.2~ 27.4°C	3~5 週間	—	×
無酸素銅フィル タ側0.05μm	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 (2019年採取)	1	23.2~ 24.8°C	5日	22.7~ 26.6°C	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 (2019年採取)	1	22.7~ 26.6°C	5日	24.2~ 26.5°C	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 (2019年採取)	1	24.3~ 26.4°C	5日	24.2~ 27.4°C	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 (2019年採取)	1	25.1~ 26.2°C	5日	24.2~ 27.4°C	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 (2019年採取)	1	23.1~ 25.3°C	5日	22.8~ 28.0°C	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 (2019年採取)	1	22.8~ 28.0°C	5日	25.1~ 27.9°C	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 (2019年採取)	1	25.5~ 27.0°C	5日	22.1~ 26.9°C	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 (2019年採取)	1	26.0~ 26.7°C	5日	22.1~ 26.9°C	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 (2019年採取)	1	25.8~ 27.4°C	5日	25.1~ 28.2°C	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 (2019年採取)	1	25.1~ 28.2°C	5日	22.8~ 27.3°C	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 (2019年採取)	1	26.8~ 27.2°C	5日	22.8~ 27.2°C	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 (2019年採取)	1	26.5~ 27.2°C	5日	22.8~ 27.2°C	3~5 週間	基板	3週目
真鍮フィルタ側 0.05μm高濃度	1.6Bs0.05F 0.05Bs1.6-15C(ion)	C2801- 1/4H研磨面	C2801- 1/4H研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌海水 (2019年採取)	1	25.7~ 26.7°C	5日	22.8~ 28.0°C	3~5 週間	基板	3週目
	1.6Bs0.05F 0.05Bs1.6-15C(ion)	C2801- 1/4H研磨面	C2801- 1/4H研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌海水 (2019年採取)	1	25.2~ 26.5°C	5日	22.8~ 28.0°C	3~5 週間	基板	3週目
	1.6Bs0.05F 0.05Bs1.6-15C(ion)	C2801- 1/4H研磨面	C2801- 1/4H研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌海水 (2019年採取)	1	25.6~ 27.0°C	5日	22.8~ 28.0°C	3~5 週間	基板	3週目
	1.6Bs0.05F 0.05Bs1.6-15C(ion)	C2801- 1/4H研磨面	C2801- 1/4H研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌海水 (2019年採取)	1	24.5~ 26.6°C	5日	22.8~ 28.0°C	3~5 週間	基板	3週目

表 3.8 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	フィルタ浸漬			試験条件		結果	
						枚数	温度	日数	温度	日数	析出箇所	析出開始日
無酸素銅フィルタ側0.05 μ m高濃度	1.6Cu0.05F 0.05Cu1.6-15C(ion)	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	15 \times 15mm ² 有菌	有菌海水 (2019年採取)	1	25.7~ 26.7 $^{\circ}$ C	5日	22.8~ 28.0 $^{\circ}$ 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	15 \times 15mm ² 有菌	有菌海水 (2019年採取)	1	25.2~ 26.5 $^{\circ}$ C	5日	22.8~ 28.0 $^{\circ}$ 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	15 \times 15mm ² 有菌	有菌海水 (2019年採取)	1	25.6~ 27.0 $^{\circ}$ C	5日	22.8~ 28.0 $^{\circ}$ 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	15 \times 15mm ² 有菌	有菌海水 (2019年採取)	1	24.5~ 26.6 $^{\circ}$ C	5日	22.8~ 28.0 $^{\circ}$ C	3~5 週間	基板	3週目
マスク板真鍮	1.6Bs0.05F 0.05Cu1.6-15C	C2801- 1/4H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	15 \times 15mm ² 有菌	有菌海水 (2019年採取)	1	23.1~ 25.3 $^{\circ}$ C	5日	22.8~ 28.0 $^{\circ}$ C	3~5 週間	マスク板	3週目
	1.6Bs0.05F 0.05Cu1.6-15C	C2801- 1/4H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	15 \times 15mm ² 有菌	有菌海水 (2019年採取)	1	22.8~ 28.0 $^{\circ}$ C	5日	25.1~ 27.9 $^{\circ}$ C	3~5 週間	マスク板	3週目
	1.6Bs0.05F 0.05Cu1.6-15C	C2801- 1/4H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	15 \times 15mm ² 有菌	有菌海水 (2019年採取)	1	25.5~ 27.0 $^{\circ}$ C	5日	22.1~ 26.9 $^{\circ}$ C	3~5 週間	マスク板	3週目
	1.6Bs0.05F 0.05Cu1.6-15C	C2801- 1/4H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	15 \times 15mm ² 有菌	有菌海水 (2019年採取)	1	26.0~ 26.7 $^{\circ}$ C	5日	22.1~ 26.9 $^{\circ}$ C	3~5 週間	マスク板	3週目
基板真鍮	1.6Cu0.05F 0.05Bs1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C2801- 1/4H研磨面	15 \times 15mm ² 有菌	有菌海水 (2019年採取)	1	23.1~ 25.3 $^{\circ}$ C	5日	22.8~ 28.0 $^{\circ}$ C	3~5 週間	基板	3週目
	1.6Cu0.05F 0.05Bs1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C2801- 1/4H研磨面	15 \times 15mm ² 有菌	有菌海水 (2019年採取)	1	22.8~ 28.0 $^{\circ}$ C	5日	25.1~ 27.9 $^{\circ}$ C	3~5 週間	基板	3週目
	1.6Cu0.05F 0.05Bs1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C2801- 1/4H研磨面	15 \times 15mm ² 有菌	有菌海水 (2019年採取)	1	25.5~ 27.0 $^{\circ}$ C	5日	22.1~ 26.9 $^{\circ}$ C	3~5 週間	基板	3週目
	1.6Cu0.05F 0.05Bs1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C2801- 1/4H研磨面	15 \times 15mm ² 有菌	有菌海水 (2019年採取)	1	26.0~ 26.7 $^{\circ}$ C	5日	22.1~ 26.9 $^{\circ}$ C	3~5 週間	基板	3週目
	1.6Cu0.05F 0.05Bs1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C2801- 1/4H研磨面	15 \times 15mm ² 有菌	有菌海水 (2019年採取)	1	25.8~ 27.4 $^{\circ}$ C	5日	25.1~ 28.2 $^{\circ}$ C	3~5 週間	基板	3週目
	1.6Cu0.05F 0.05Bs1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C2801- 1/4H研磨面	15 \times 15mm ² 有菌	有菌海水 (2019年採取)	1	25.1~ 28.2 $^{\circ}$ C	5日	22.8~ 27.3 $^{\circ}$ C	3~5 週間	基板	3週目
	1.6Cu0.05F 0.05Bs1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C2801- 1/4H研磨面	15 \times 15mm ² 有菌	有菌海水 (2019年採取)	1	26.8~ 27.2 $^{\circ}$ C	5日	22.8~ 27.2 $^{\circ}$ C	3~5 週間	基板	3週目
	1.6Cu0.05F 0.05Bs1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C2801- 1/4H研磨面	15 \times 15mm ² 有菌	有菌海水 (2019年採取)	1	26.5~ 27.2 $^{\circ}$ C	5日	22.8~ 27.2 $^{\circ}$ C	3~5 週間	基板	3週目
マスク板りん青銅	1.6Pb0.05F 0.05Bs1.6-15C	C5191P- H研磨面	C2801- 1/4H研磨面	15 \times 15mm ² 有菌	有菌海水 (2019年採取)	1	25.8~ 27.4 $^{\circ}$ C	5日	25.1~ 28.2 $^{\circ}$ C	3~5 週間	基板	3週目
	1.6Pb0.05F 0.05Bs1.6-15C	C5191P- H研磨面	C2801- 1/4H研磨面	15 \times 15mm ² 有菌	有菌海水 (2019年採取)	1	25.1~ 28.2 $^{\circ}$ C	5日	22.8~ 27.3 $^{\circ}$ C	3~5 週間	基板	3週目
	1.6Pb0.05F 0.05Bs1.6-15C	C5191P- H研磨面	C2801- 1/4H研磨面	15 \times 15mm ² 有菌	有菌海水 (2019年採取)	1	26.8~ 27.2 $^{\circ}$ C	5日	22.8~ 27.2 $^{\circ}$ C	3~5 週間	基板	3週目
	1.6Pb0.05F 0.05Bs1.6-15C	C5191P- H研磨面	C2801- 1/4H研磨面	15 \times 15mm ² 有菌	有菌海水 (2019年採取)	1	26.5~ 27.2 $^{\circ}$ C	5日	22.8~ 27.2 $^{\circ}$ C	3~5 週間	基板	3週目
基板りん青銅	1.6Bs0.05F 0.05Pb1.6-15C	C2801- 1/4H研磨面	C5191P- H研磨面	15 \times 15mm ² 有菌	有菌海水 (2019年採取)	1	25.8~ 27.4 $^{\circ}$ C	5日	25.1~ 28.2 $^{\circ}$ C	3~5 週間	マスク板	3週目
	1.6Bs0.05F 0.05Pb1.6-15C	C2801- 1/4H研磨面	C5191P- H研磨面	15 \times 15mm ² 有菌	有菌海水 (2019年採取)	1	25.1~ 28.2 $^{\circ}$ C	5日	22.8~ 27.3 $^{\circ}$ C	3~5 週間	マスク板	3週目
	1.6Bs0.05F 0.05Pb1.6-15C	C2801- 1/4H研磨面	C5191P- H研磨面	15 \times 15mm ² 有菌	有菌海水 (2019年採取)	1	26.8~ 27.2 $^{\circ}$ C	5日	22.8~ 27.2 $^{\circ}$ C	3~5 週間	マスク板	3週目
	1.6Bs0.05F 0.05Pb1.6-15C	C2801- 1/4H研磨面	C5191P- H研磨面	15 \times 15mm ² 有菌	有菌海水 (2019年採取)	1	26.5~ 27.2 $^{\circ}$ C	5日	22.8~ 27.2 $^{\circ}$ C	3~5 週間	マスク板	3週目

第4章 結論

本研究では、真鍮、無酸素銅板を用いた MBD (バイオデポジション) において、標準試験、フィルタ側表面粗さの影響、銅イオン濃度の影響、異種金属組合せ試験、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) マスク板と基板の両面の表面粗さを $Rz=1.6\mu\text{m}$ にした標準試験では真鍮同士では析出がみられなかったので真鍮の標準試験では MBD は発現しないことがわかった。
- (2) 真鍮のフィルタ側の表面粗さを $Rz=0.05\mu\text{m}$ にしたところ、金属顕微鏡では析出は確認できなかったが、SEM 観察により微小な粒子を確認することができた。
- (3) 高濃度の海水を使用した試験において、銅イオン濃度を上げて金属顕微鏡では粒子は確認できなかったが、SEM 観察より微小な粒子を確認することができた。真鍮同士での試験は MBD 発現には適していないと考えられる。
- (4) 真鍮と無酸素銅の組み合わせ試験においてマスク板真鍮、基板真鍮、無酸素銅同士でフィルタ側の表面粗さを $Rz=0.05\mu\text{m}$ にしたところ、基板真鍮では基板に析出し、マスク板真鍮ではマスク板に析出することがわかった。また基板真鍮、マスク板真鍮、無酸素銅フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ の順に析出量が多いことがわかった。
- (5) 真鍮とりん青銅の組み合わせ試験においてマスク板りん青銅、基板りん青銅、基板真鍮、無酸素銅同士でフィルタ側の表面粗さを $Rz=0.05\mu\text{m}$ にしたところ、マスク板りん青銅、基板真鍮では基板側に、基板りん青銅ではマスク板側に析出することがわかった。またマスク板りん青銅、基板真鍮、基板りん青銅、無酸素銅フィルタ側 $0.05\mu\text{m}$ の順に析出量が多いことがわかった。
- (6) 真鍮と無酸素銅(りん青銅)を組み合わせた試験では MBD が促進されることがわかった。これは真鍮と無酸素銅(りん青銅)の間にフィルタを境界として銅イオン濃度の差が明確にでき、無酸素銅(りん青銅)から溶け出した銅イオンがフィルタを通過する際にフィルタに存在している微生物が銅イオンを濃縮し、銅イオン濃度の低い真鍮側に粒子として排出しているのではないかと考えられる。
- (7) 真鍮同士での試験ではどちらも銅イオン濃度が上昇することはなかったが、無酸素銅を用いた試験では銅イオン濃度が上昇していた。基板真鍮では銅イオン濃度がわずかに上昇しているが、マスク板真鍮では銅イオン濃度は上昇していないことがわかった。これは基板真鍮の方が無酸素銅が海水に触れている面積が大きく、マスク板真鍮よりも多く銅イオンが溶け出しているからだと考えられる。
- (8) 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、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真鍮同士での試験ではどちらも銅イオン濃度が上昇することはなかったが、無酸素銅を用いた試験では増加する傾向が見られた。

- (9) 試験後の基板上の SEM 観察を行った結果，球菌，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考えられる．

参考文献

- (1) 宮野泰征, 菊池靖志: 微生物による溶接部と金属材料の腐食劣化, 溶接学会誌, 第 77 卷, 第 7 号, p.650-657, (2008).
- (2) 若井暁, 藤井創太郎, 政成美沙, 安部昌大, 三本木至宏: 石油タンク底水を用いた腐食再現試験と微生物群集構造の変動, 材料と環境, 第 62 卷, 第 10 号, p.389-392, (2013).
- (3) 小西康裕: 深海底鉱物資源の製錬におけるバイオリーチングの応用, Journal of MMIJ, 第 124 卷, 第 12 号, p.844-850, (2008).
- (4) 黒崎靖: 微生物の材料プロセス機能と工業的応用, 機械の研究, 第 46 卷, 第 5 号, p.521, (1994).
- (5) 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 卷, 第 12 号, p.1585-1589, (2002).
- (6) L.Cancho, M.L.Blazquez, A.Ballester, F.Gonzalez, J.A.Munoz: Bioleaching of a chalcopyrite concentrate with moderate thermophilic microorganisms in a continuous reactor system, Hydrometallurgy, Volume 87, p. 100-111, (2007).
- (7) Helena I. Gomes, Valerio Funari, William M. Mayes, Mike Rogerson, Timothy J. Prior: Recovery of Al,Cr and V from steel slag by bioleaching: Batch and column experiments, Journal of Environmental Management, Volume 222, p.30-36, (2018).
- (8) E. Díaz-Tena, G. Gallastegui, M. Hipperdinger, E. R. Donati, N. Rojo, A. Santaolalla, M. Ramirez, A. Barona, A. Elías: Simultaneous Culture and Biomachining of Copper in MAC Medium: A Comparison between Acidithiobacillus ferrooxidans and Sulfolobus thermosulfidooxidans, ACS SUSTAINABLE CHEMISTRY & ENGINEERING, Volume 6, p.17026-17034, (2018).
- (9) María E. Díaz-Martínez, Rosalba Argumedo-Delira, Gabriela Sánchez-Viveros, Alejandro Alarcón, Ma. Remedios Mendoza-López: Microbial Bioleaching of Ag, Au and Cu from Printed Circuit Boards of Mobile Phones, CURRENT MICROBIOLOGY, Volume 76, p.536-544, (2019).
- (10) 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).
- (11) 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).
- (12) 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).
- (13) 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).
- (14) 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).
- (15) 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).

- (16) 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).
- (17) 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).
- (18) 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)
- (19) 芝田裕樹：微生物機能を用いた微細銅粒子析出作用，平成 28 年度卒業論文，(2017).
- (20) 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).
- (21) 北原浩崇：微生物機能を利用した銅粒子析出作用，令和元年度修士論文，(2020).
- (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，p.10-11，(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.10-15，(2018).
- (24) 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.16，(2018).
- (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，p.13-14，(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，p.14-16，(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，p.19-21，(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，p.22-26，(2015).
- (29) 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.26-27，(2015).
- (30) 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.27-28，(2015).
- (31) 三重県水産研究所：浅海定線観測結果，2018年度，調査地点8，参考URL；
<http://www.pref.mie.lg.jp/suigi/hp/79877017487.htm>.
- (32) Stephen C.Dexter：Marine Corrosion，Metals Handbook Ninth Edition，Vol.13，Corrosion，p.893-907，(1987).
- (33) 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).
- (34) 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).
- (35) 藤井聖耶：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.70，(2012).
- (36) 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).
- (37) 佐藤史郎：銅合金の応力腐食割れ，第8巻，第10号，p.728-736，(1969)
- (38) 下前拓人：海洋微生物を利用した銅結晶体析出作用，平成30年度修士論文，(2019).

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、川上博士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向井悠真氏、井爪柁氏、富川皓生氏、靱山夏奈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。