

令和二年度修士論文

海洋微生物を用いた銅粒子析出作用

指導教員 松井 正仁 准教授

令和二年度

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

富川 皓生

目次

第 1 章 緒論	-1-
第 2 章 実験方法	-3-
2.1 観察および測定装置の概要	-3-
2.2 供試材および試験片	-14-
2.2.1 供試材	-14-
2.2.2 試験片	-17-
2.3 試験海水	-17-
2.4 試験方法	-20-
2.4.1 試験装置	-20-
2.4.2 試験記号	-21-
2.4.3 試験手順	-23-
2.5 研磨方法	-24-
2.5.1 研磨装置	-24-
2.5.2 研磨手順	-27-
2.6 析出粒子評価法	-27-
第 3 章 実験結果および考察	-32-
3.1 銅イオン濃度の影響（10 枚 2 日間）	-32-
3.1.1 マスク板りん青銅基板無酸素銅	-32-
3.1.1.1 実験条件	-32-
3.1.1.2 実験結果および考察	-32-
3.1.2 無酸素銅同士，マスク板りん青銅と基板無酸素銅	-35-
3.1.2.1 実験条件	-35-
3.1.2.2 実験結果および考察	-35-
3.2 銅イオン濃度の影響（10 枚 1 日間，3 枚 2 日間）	-43-
3.2.1 実験条件	-43-
3.2.2 実験結果および考察	-43-
3.3 銅イオン濃度の影響（10 枚 5 日間）	-51-
3.3.1 実験条件	-51-
3.3.2 実験結果および考察	-51-

3.4 銅イオン濃度の影響（8枚5日間）	-59-
3.4.1 実験条件	-59-
3.4.2 実験結果および考察	-59-
3.5 マスク板腐食による影響	-67-
3.5.1 実験条件	-67-
3.5.2 実験結果および考察	-67-
3.6 pH および溶存酸素濃度，銅イオン濃度の測定	-75-
3.6.1 pH の測定結果	-75-
3.6.2 溶存酸素濃度の測定結果	-76-
3.6.3 銅イオン濃度の測定結果	-78-
3.7 微生物の観察	-79-
3.7.1 生物顕微鏡による観察結果	-79-
3.7.2 SEM による観察結果	-81-
第4章 結論	-87-
参考文献	-88-
謝辞	-90-

第1章 緒論

近年、金属資源の安定供給が従来以上に強い関心を集める中で、豊富に存在すると考えられ「ベースメタル」と呼ばれる銅まで供給リスクが心配されている。このように多様な金属が同時に注目される状況は、供給リスクへの対策を検討すべき金属の選別を困難にしている。現状では価格の高騰、生産地の偏在、需要の増大、あるいは枯渇への不安等の危険性が整理されず議論されることが多い。したがって、サステナブルな金属資源利用を行っていくため、金属資源の供給リスクを本質的に理解し、指標化による客観的な評価を行い、対応の優先度が高い金属を抽出することが必要である⁽¹⁾。そんな中近年注目されているのが微生物による材料処理法である。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る。これらの機能が金属資源回収方法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、熊田ら⁽²⁾による微生物腐食を応用した金属の微細加工に関する研究、笹木⁽³⁾による微生物による硫化鋇物の浸出反応における不動態化層の特性化の研究、王ら⁽⁴⁾による銅添加した森林土壌における銅形態の経時変化と土壌微生物への影響の研究、岡見⁽⁵⁾による生物活性物質を生産する海洋微生物の研究、宮野ら⁽⁶⁾による微生物の生化学反応を応用した材料微細加工プロセスに関する研究、光延⁽⁷⁾による鋇物を溶かす微生物とその化学的メカニズムの研究、松本ら⁽⁸⁾による微生物を用いた重金属固定に関する研究、小西ら⁽⁹⁾による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ナノ粒子触媒の創製の研究、天谷⁽¹⁰⁾による金属材料表面への微生物の付着と微生物腐食の研究などがある。また、海外の研究では、Marchenko, O ら⁽¹¹⁾による液相の再循環による下水汚泥からの重金属のバイオリーチングの研究、Nguyen, VK ら⁽¹²⁾によるアシディチオバチルスフェロオキシダンスと A.チオオキシダンの純粋な培養物と混合した培養物を用いて、タングステン鋇廃棄物からの As および Mn のバイオリーチング効率を評価する研究、Yaping ら⁽¹³⁾による電気化学および微生物群集の応答生体電気化学における銅イオンに対する電気化学的に活性なバイオフィルムシステムの研究、Kannan Badri Narayanan ら⁽¹⁴⁾による微生物による金属ナノ粒子の生物学的合成の研究などがある。

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⁽¹⁵⁾によって発見されたものであり、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。これに対して微生物の関わりおよび析出粒子の分析を行い基板の MBD 試験に最適な温度条件を見出した。さらに EPMA 分析、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⁽¹⁶⁾。また、MBD が発現する条件を調べ、MBD に最適な実験方法および実験条件を見出

した。そして、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確認した⁽¹⁷⁾。また、今まで MBD が発現しなかった無酸素銅の試験片サイズ $15 \times 15 \text{ mm}^2$ でも条件によっては析出することを見出した⁽¹⁸⁾。これら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⁽¹⁹⁾。さらに、マスク板も基板も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⁽²⁰⁾。無酸素銅と同様にりん青銅も滅菌環境では MBD が発現しないことを確認した。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⁽²¹⁾。りん青銅と無酸素銅のフィルタ側の表面粗さを小さくした試験と海水側の表面粗さを小さくした試験を行い、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見出した⁽²²⁾。試験片の海水接触面積の影響を検討し、マスク板の海水接触面積の方がより大きく影響している事を見出した⁽²³⁾。また、標準海水の場合銅板の種類組み合わせは、マスク板りん青銅、基板無酸素銅のものが最も析出が多いことを見出した⁽²⁴⁾。また、フィルタ側の表面粗さの影響について検討し、マスク板側と基板側には大きな影響はなく、両側とも表面粗さを小さくした場合が一番 MBD が促進されることを見出した⁽²⁵⁾。

本研究では、使用する海水の銅イオン濃度の影響とマスク板の腐食が MBD に与える影響を調べることを目的とした。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、マスク板をりん青銅、基板を無酸素銅で試験前海水を高濃度にした場合の影響、無酸素銅同士での試験前海水を高濃度にした場合の影響、それぞれの組み合わせで試験前海水の銅イオン濃度による影響、試験前のマスク板の腐食による影響、pH および溶存酸素濃度、銅イオン濃度の影響、関与する微生物についての影響を検討した。

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

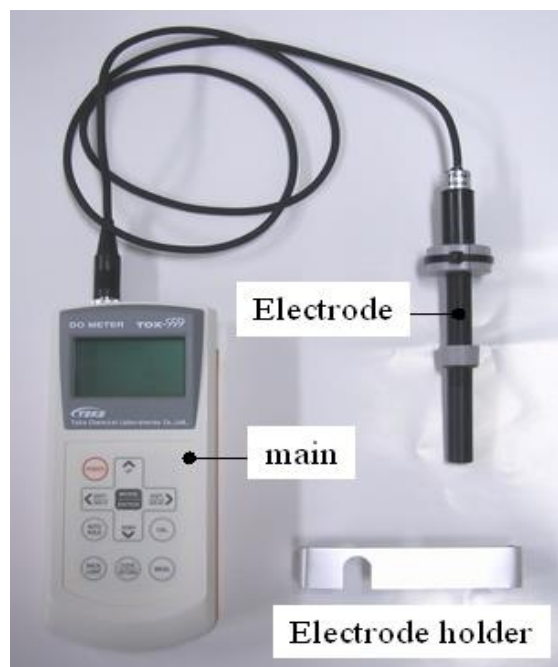


図 2.4 溶存酸素メータの外観写真



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 2.8-2.12 に示す走査型電子顕微鏡 SEM（日立製 S-4000）を使用した。また試験片表面の凹凸を測定するため、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 2.6 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 を用いた試料観察を行う。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、試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. 試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)試料微動装置の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)試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. 試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 A に設定する。

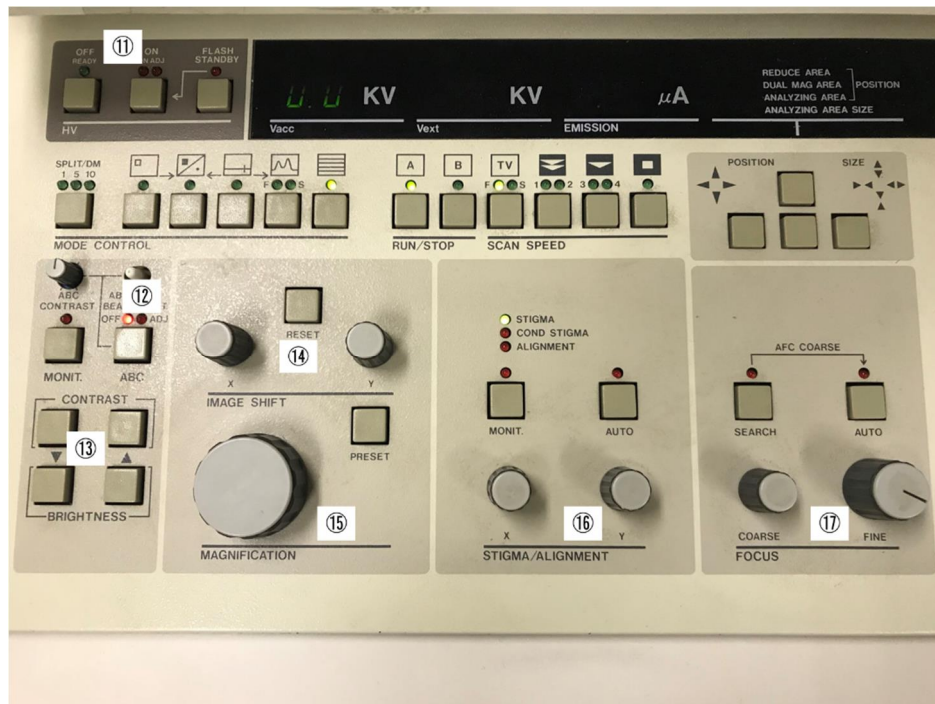
c. PF7 キー(図 2.12)を押し, Number(英数字 6 文字以内)を入力, Auto Increment の ON,OFF の設定, Background Image を OFF に設定する。

- 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. ⑪[FLASH STANDBY] (図 2.10)スイッチを押す。
 - c. ⑪[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. ⑪[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. 撮影視野を試料移動の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witch 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[DISPLAY POWER]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[SPECIMEN STAGE]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



①[HV]・[FLASH STANDBY]スイッチ
[CONTRAST]・[BRIGHTNESS]

②[ABC]スイッチ
④[IMAGE SHIFT]

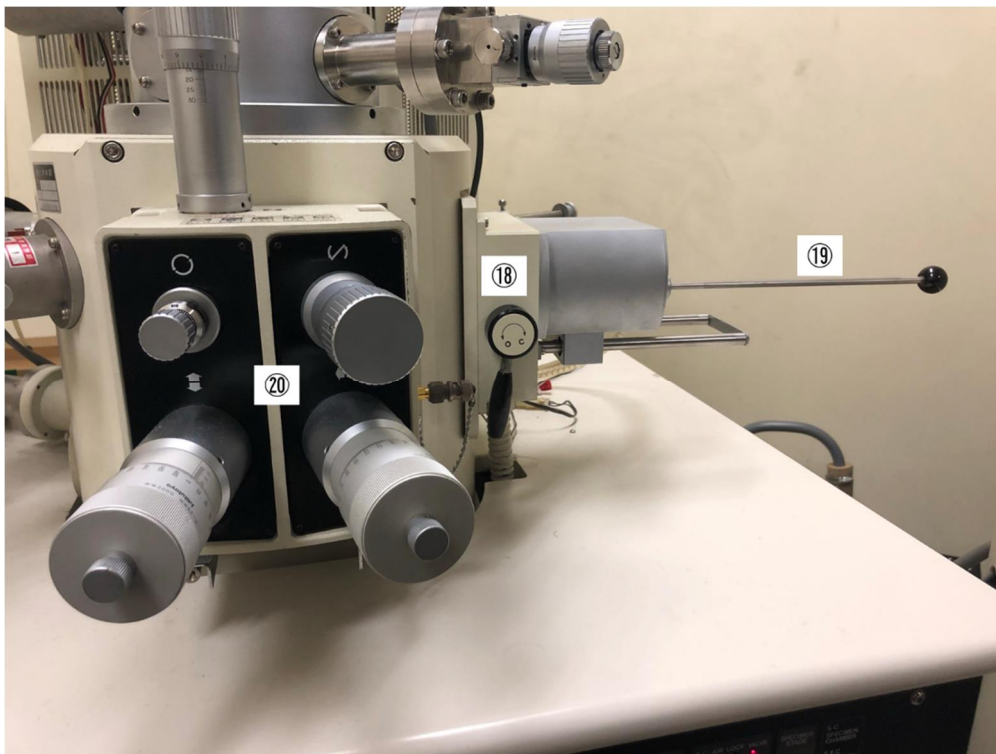
⑬

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試料交換棒

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

生物顕微鏡の観察方法は野口⁽²⁶⁾の方法で行った。

図 2.14 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。

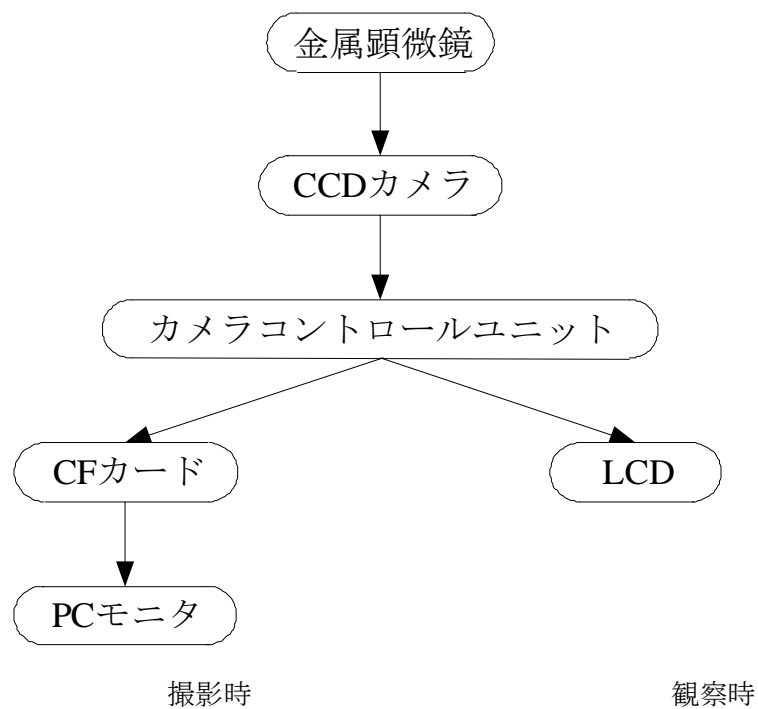


図 2.14 金属顕微鏡による観察システムの系統図

本研究で海水の成分分析のために使用した pH メータ⁽²⁷⁾，溶存酸素メータ⁽²⁸⁾，また金属表面の測定に使用した，金属顕微鏡⁽²⁹⁾，表面粗さ計⁽³⁰⁾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

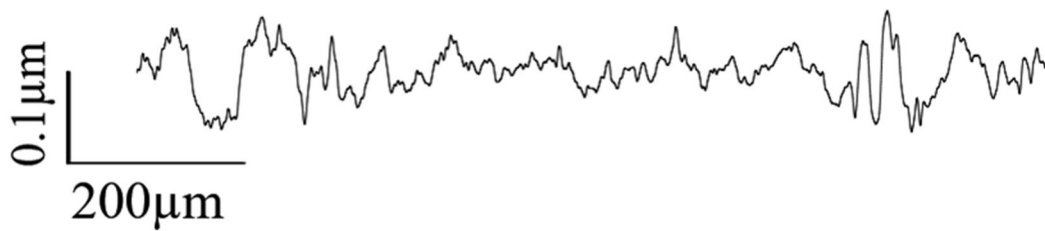
本研究で用いた材料は，市販のりん青銅版 (C5191P-H 材)，無酸素銅板 (C1020-1/2H 材) である。りん青銅板，無酸素銅の公称板厚は 0.8mm である。供試材の化学的性質を表 2.1 に，機械的性質を表 2.2 に示す。また，供試材の表面粗さ (圧延面) の測定結果を図 2.15～2.18 に示す。

表 2.1 供試材の化学的性質

成分 材質	P/%	Fe/%	Cu/%	Zn/%	Sn/ %	Pb/%
C5191P-H	0.25	<20ppm		<30ppm	6.35	<0ppm
C1020-1/2H			99.99			

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	0.1	0.6
C1020-1/2H	275	29	0.9	1.0

図 2.15 C5191P-H の表面粗さ測定結果 (0° ; $Rz = 0.1 \mu m$)

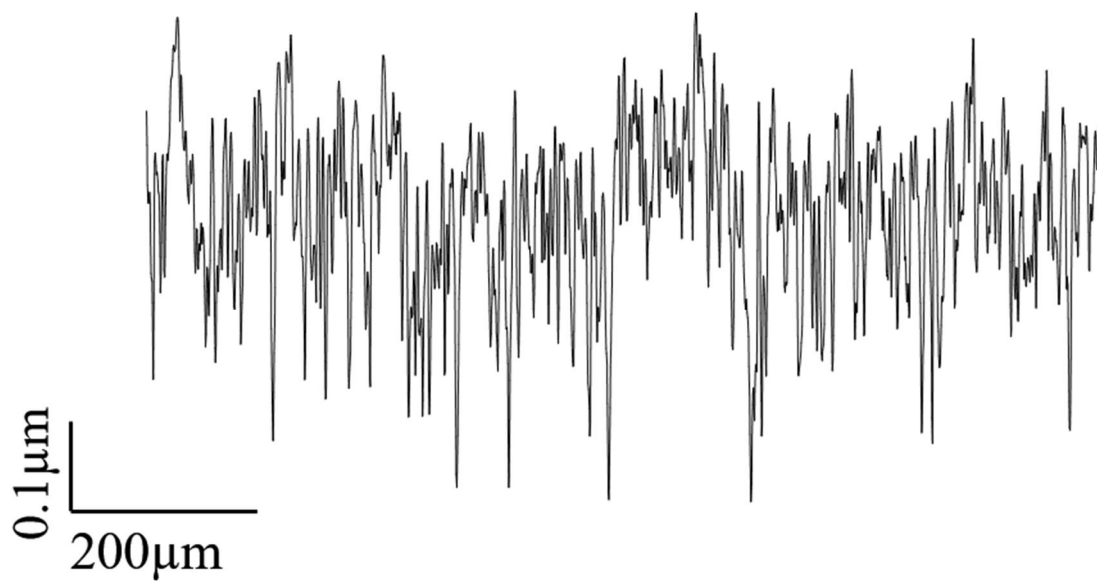


図 2.16 C5191P-H の表面粗さ測定結果 (90° ; $R_z = 0.6\mu\text{m}$)

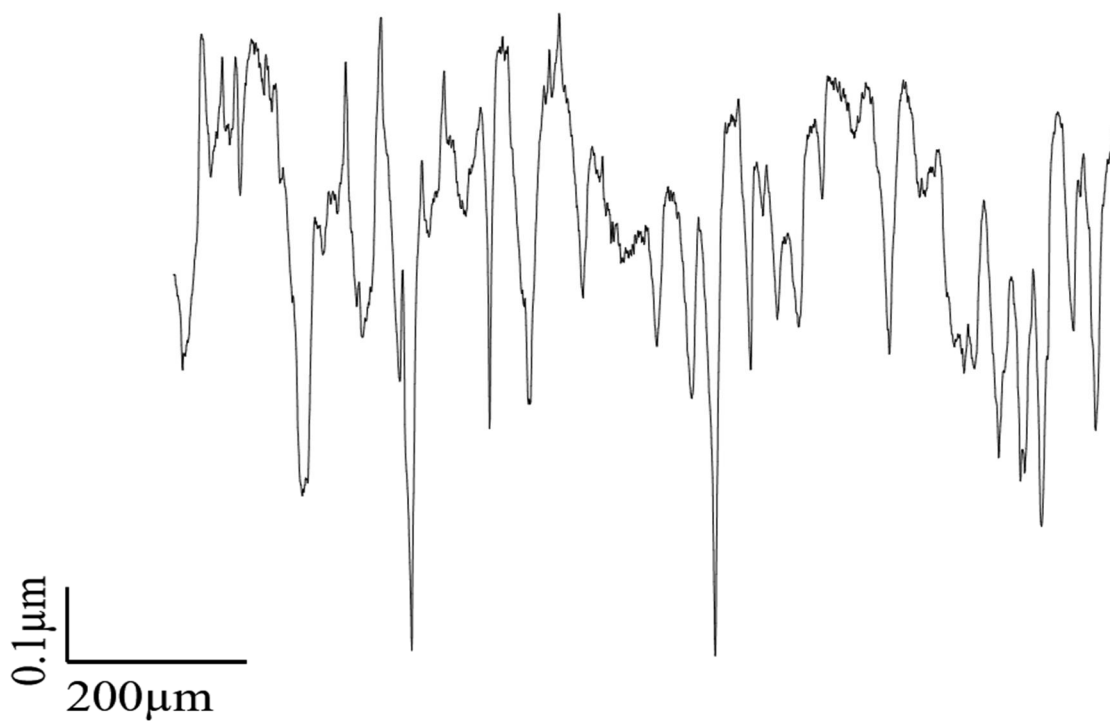


図 2.17 C1020-1/2H 材の表面粗さ測定結果 (0° ; $R_z = 0.9\mu\text{m}$)

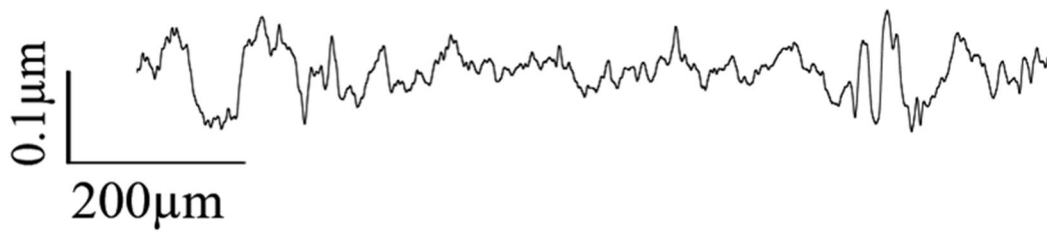


図 2.18 C1020-1/2H 材の表面粗さ測定結果 (90° ; $Rz=1.0 \mu m$)

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 2.19 に示す．

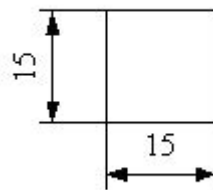


図 2.19 試験片寸法

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 2.20 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 30 年度年間平均値）⁽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 2.3 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 2.20 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 (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 (μ g-at./l)	0.55
NO _{2,3} -N (μ g-at./l)	3.4
DIN (μ g-at./l)	3.9
PO ₄ -P (μ g-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

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

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^+ , SO_4^{2-} であることがわかる。参考として塩分濃度が 35‰ のときの海水成分データ⁽³³⁾を表 2.5 に示す。

表 2.4 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
$\text{B}(\text{OH})_3$	0.0034

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 2.21 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、標準海水の場合、マスク板りん青銅の方が無酸素銅同士に比べて析出が多いこと、銅イオン濃度を上げた海水の場合、無酸素銅同士は析出が増加するが、マスク板りん青銅は析出が減少することが示されている。そこで、マスク板りん青銅の場合の最適な銅イオン濃度を調べ、条件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、銅イオンの影響、マスク板腐食の影響、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。

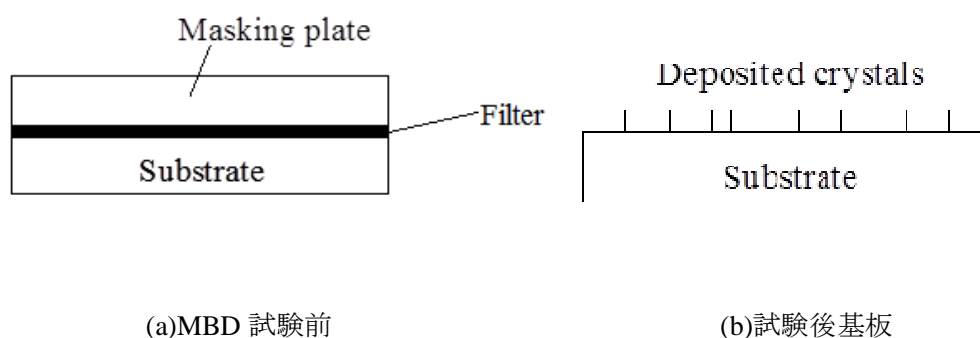


図 2.21 MBD の説明図

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 2.22 に示す。これをタグボックス内に置いた。

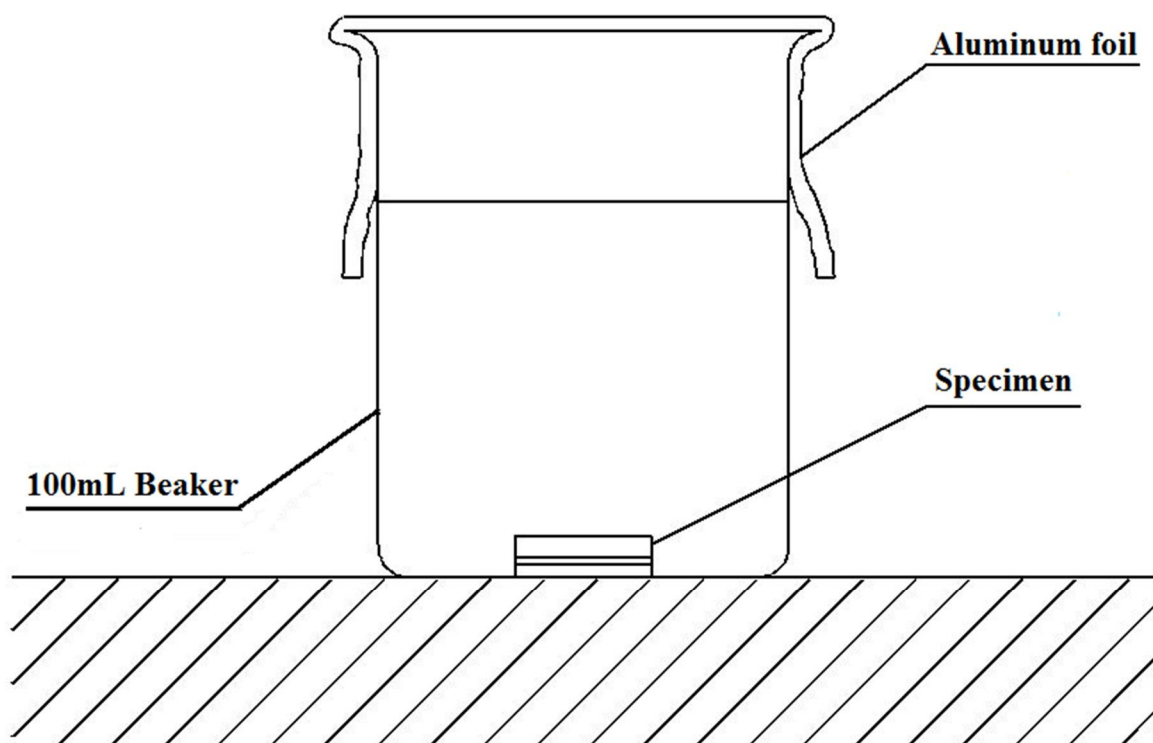


図 2.22 MBD 試験装置概略図

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 2.23 に示す．

1.6 PB 0.05 F 0.05 Cu 1.6 ó 15C

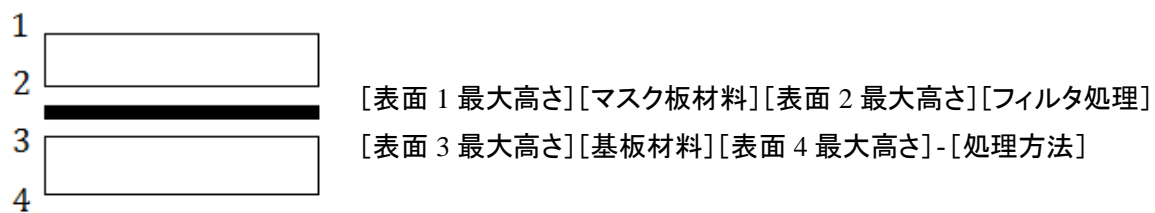


図 2.23 試験記号概要

上記がマスク板りん青銅基板無酸素銅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「0.05」は表面2の最大高さが $Rz=0.05\mu\text{m}$ 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「0.05」は表面3の最大高さが $Rz=0.05\mu\text{m}$ であることを、 「Cu」は基板の材料が無酸素銅であること、 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
試験片腐食	(O)	試験片を事前に海水に漬け腐食
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-1)	銅イオン濃度を上げた海水 (海水 500mL 10 枚 2 日間)
	(ion-2)	銅イオン濃度を上げた海水 (海水 500mL 10 枚 1 日間)
	(ion-3)	銅イオン濃度を上げた海水 (海水 500mL 3 枚 2 日間)
	(ion-4)	銅イオン濃度を上げた海水 (海水 500mL 10 枚 5 日間)
	(ion-5)	銅イオン濃度を上げた海水 (海水 500mL 8 枚 5 日間)
	15	試験片サイズ 15×15mm ²

2.4.3 試験手順

- 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ー内に置き, 99%アルコールで浸す.
- ② ビーカーを超音波洗浄器 (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 マスク板を酸化処理する場合は 1 日間有菌海水中に浸漬し、微生物酸化処理を施した。
- ⑦ 100mL ビーカに有菌海水を 80mL 入れ、試験片を浸漬し、海水の蒸発を防ぐため、ビーカをアルミホイルで蓋をする。
- ⑧ ビーカはタグボックス内に置いて試験を開始した。所定の試験期間経過後、試験片を取り出し観察、測定する。試験後の試験片はデシケータ内に保存する。

2.4.4 試験片腐食手順

500mL の海水(500mL ビーカー使用)に研磨後の試験片を 1 日間浸漬させる(図 2.24 参照)。一度に浸漬させる試験片の数は 6 枚で、フィルタ側の面を上にして浸漬させる。アルミホイルをかけ、タグボックス内で保管する。

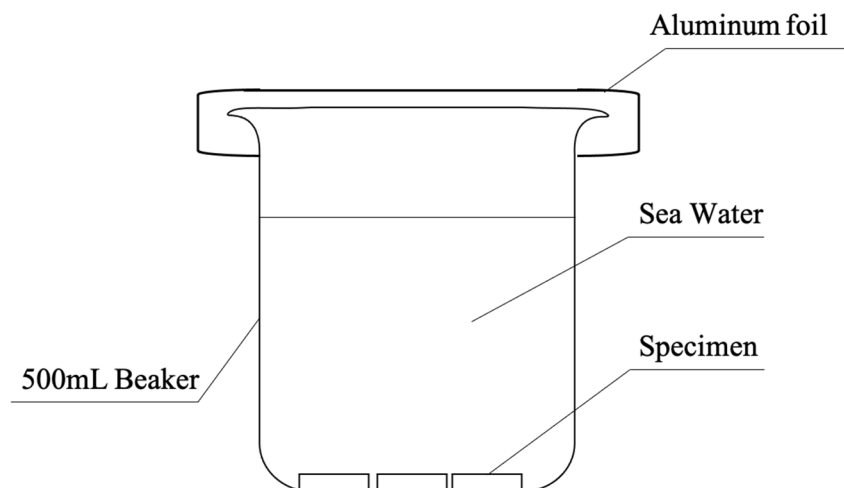


図 2.24

2.5 研磨方法

2.5.1 研磨装置

使用機器を図 2.25～2.29 に示す。



図 2.25 研磨装置



図 2.26 アルミ合金台座 (直径 30mm, 高さ 20mm)



図 2.27 紙両面テープ（ニチバン製，15mm×20m）



図 2.28 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 2.29 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⁽³⁴⁾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 2.30 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.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⁽³⁵⁾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 2.31 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 4.90m^2 である。



図 2.30 画像処理システムの外観写真

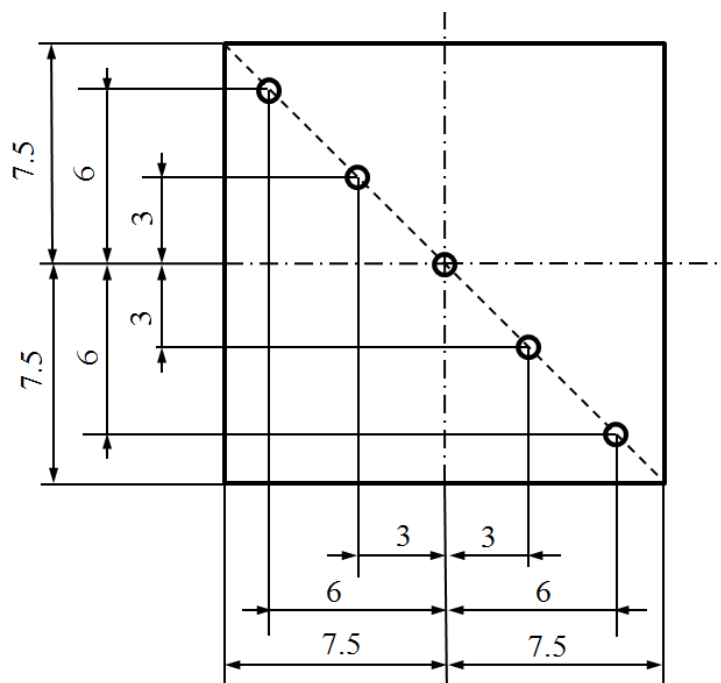


図 2.31 析出粒子測定箇所

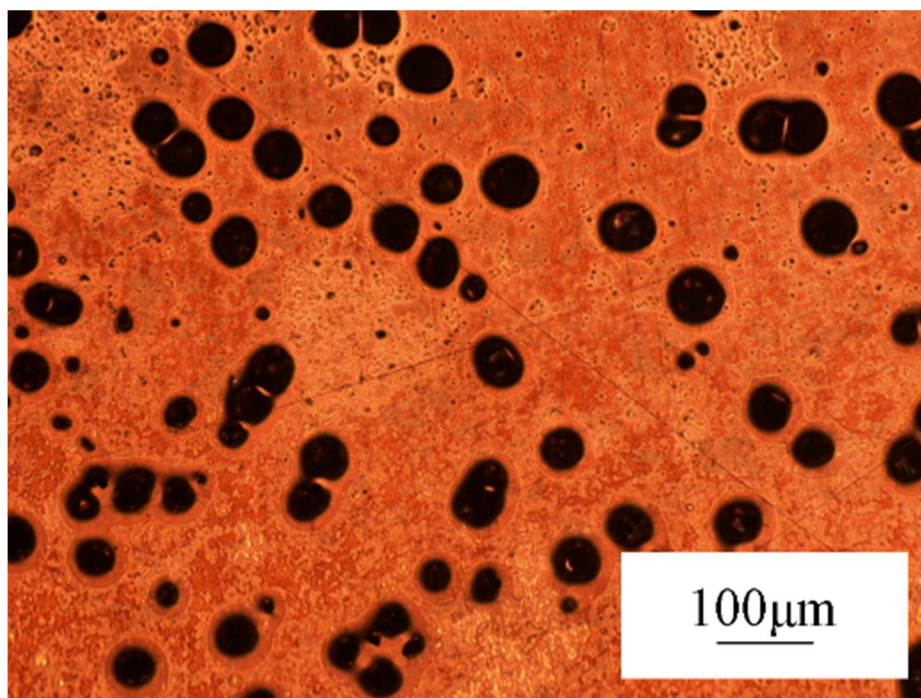


図 2.32 画像処理前

(銅イオン高濃度 (10 枚 2 日間), 2 回目, マスク板りん青銅, 標準, 基板, 4 週目)

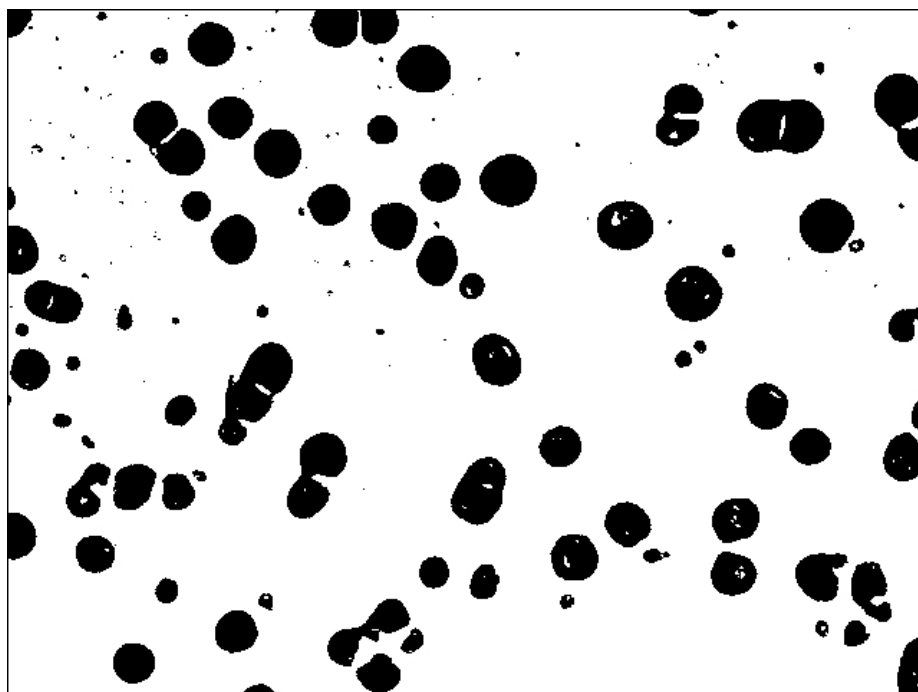


図 2.33 画像処理後

(銅イオン高濃度 (10 枚 2 日間), 2 回目, マスク板りん青銅, 標準, 基板, 4 週目)

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 2.34, 図 2.35 に示す。

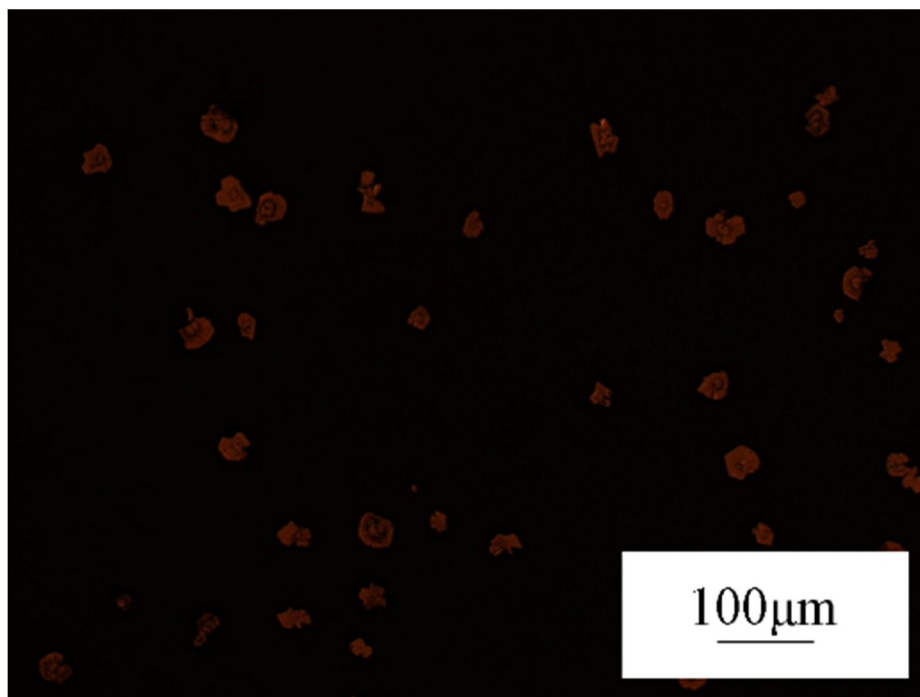


図 2.34 画像処理後

(銅イオン高濃度 (10 枚 2 日間), 2 回目, マスク板りん青銅, 標準, フィルタ, 3 週目)

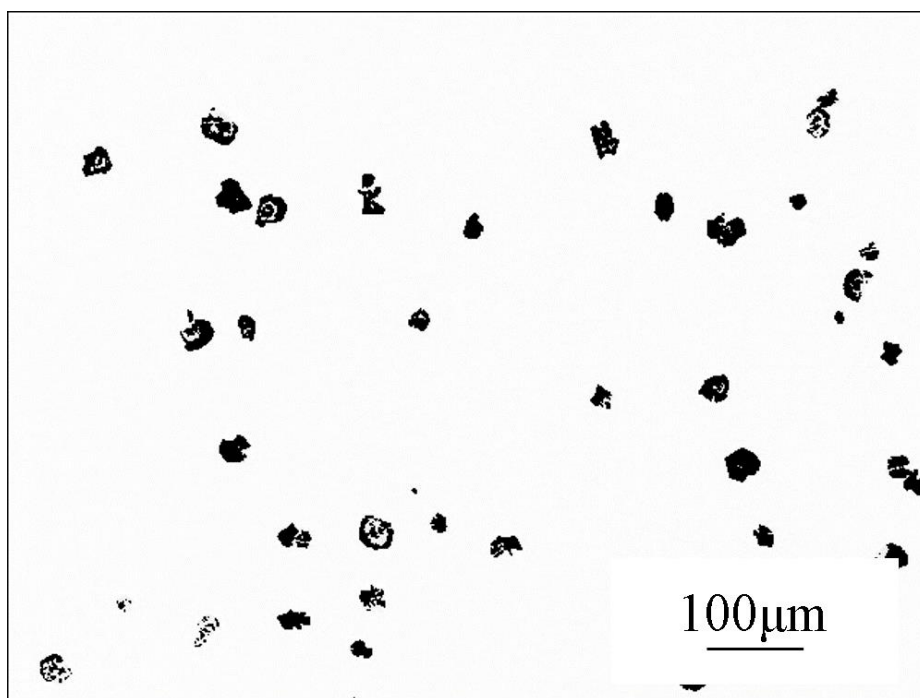


図 2.35 画像処理後

(銅イオン高濃度 (10 枚 2 日間), 2 回目, マスク板りん青銅, 標準, フィルタ, 3 週目)

第3章 実験結果および考察

3.1 銅イオン濃度の影響 (10枚2日間)

3.1.1 マスク板りん青銅基板無酸素銅

3.1.1.1 実験条件

過去のフィルタ側と海水側の表面粗さの影響を調べた実験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⁽³⁶⁾。そこで今回は、500mLの海水に $30\times 30\text{mm}^2$ の無酸素銅板を10枚2日間浸漬させ、銅イオン濃度を高めた海水 (ion-1, 銅イオン濃度 10mg/L 以上) と標準海水を使用した。マスク板をりん青銅, 基板を無酸素銅とし、フィルタ側の表面粗さを $Rz=0.05\ \mu\text{m}$ にしたものについて比較を行った。実験条件を表 3.1 に示す。

3.1.1.2 実験結果および考察

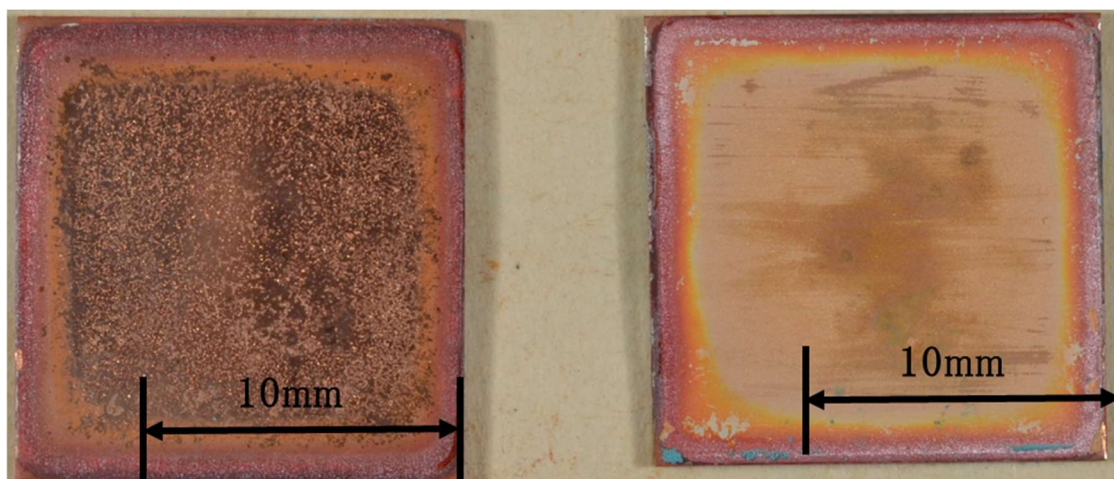
標準海水と ion-1 の試験後の試験片写真を図 3.1, 図 3.2 に示す。両者とも基板上に析出が見られるが、特に違いは見られない。

図 3.3 に粒子面積と粒子数を示す。ばらつきが大きく違いは見られない。

図 3.4 に総面積と平均粒子直径の関係を示す。平均粒子直径は析出面積を粒子数で割り、一つ一つの粒子を円形と仮定したときの直径を計算したものである。また、この図から条件による違いはないことがわかる。

表 3.1 銅イオン濃度の影響（10 枚 2 日間）試験の試験条件（マスク板りん青銅）

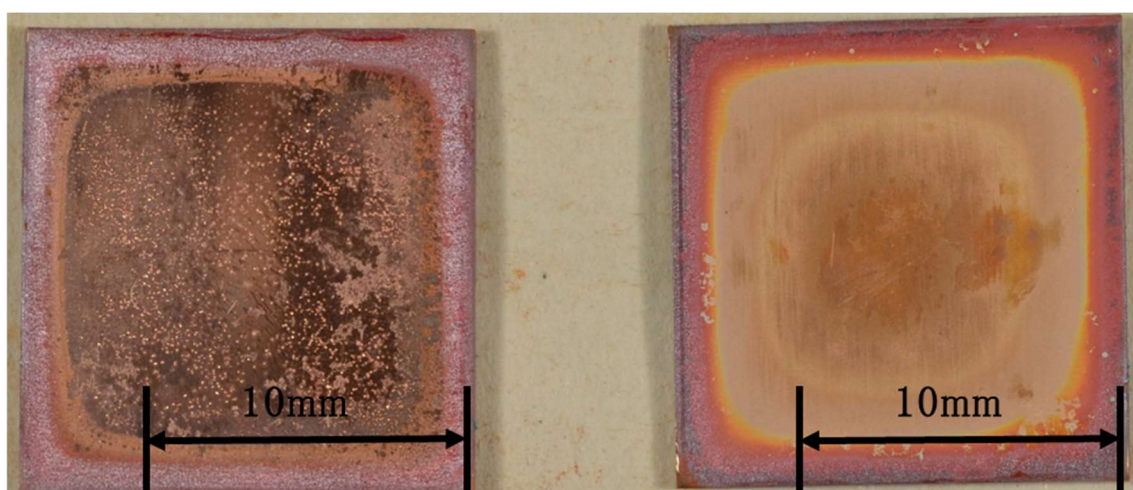
試験種別					フィルタ 処理条件			試験条件	
試験記号	試験海水	試験場所	マスク板 (海水 側)	基板（フ ィルタ 側）	枚 数	浸漬 温度	浸漬期 間	試験温度	試験 期間
			マスク板 (フィル タ側)	基板（海 水側）					
1.6PB0.05F 0.05Cu1.6 -15C	有菌 海水	タグボッ クス内	研磨面 $Rz=1.6$ μm	研磨面 $Rz=0.05$ μm	1 枚	23.3～ 27.4℃	5 日	23.6～29.3℃	3～5 週間
			研磨面 $Rz=0.05$ μm	研磨面 $Rz=1.6$ μm					
1.6PB0.05F 0.05Cu1.6 -15C(ion-1)	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 3.1 試験後の試験片写真
(標準, 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
(ion-1, 試験期間 35 日)

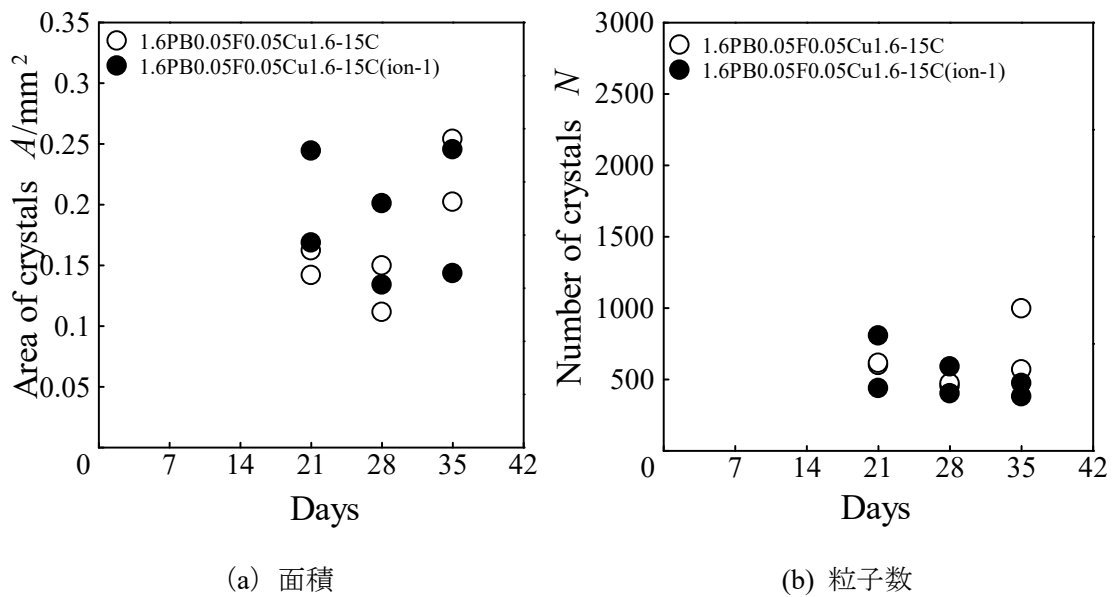


図 3.3 粒子面積および粒子数(1回目)

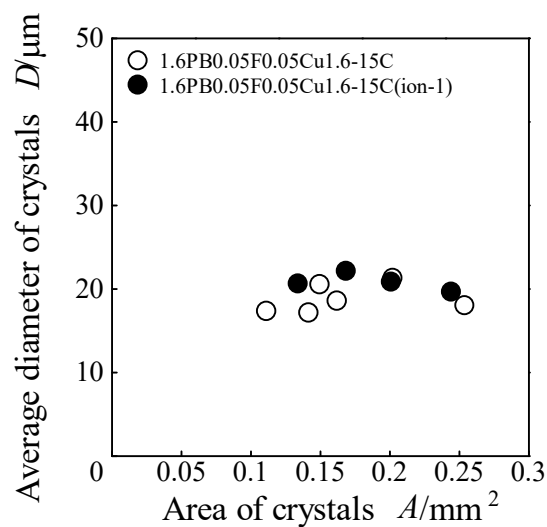


図 3.4 総面積と平均粒子直径

3.1.2 無酸素銅同士、マスク板りん青銅と基板無酸素銅

3.1.2.1 実験条件

マスク板と基板を無酸素銅にしたものとマスク板をりん青銅、基板を無酸素銅にしたもののそれぞれのフィルタ側の表面粗さを $Rz=0.05\mu\text{m}$ にしたものについて ion-1 海水と標準海水の比較を行った。実験条件を表 3.2 に示す。

3.1.2.2 実験結果および考察

マスク板りん青銅の標準海水の試験後の試験片写真を図 3.5, ion-1 の試験後の試験片写真

を図 3.6 に示す。無酸素銅同士の標準海水の試験後の試験片写真を図 3.7, ion-1 の試験後の試験片写真を図 3.8 に示す。図 3.5~3.8 より、全て基板上に析出が見られ、マスク板りん青銅の方が外周部の赤茶色の部分が少なく、マスク板りん青銅の方が基板が腐食しにくいことがわかる。

図 3.9 に 1 回目の試験で測定した粒子面積と粒子数を示す。ばらつきが大きく、条件による違いははっきりしない。

図 3.10 に 2 回目の試験で測定した粒子面積と粒子数を示す。4 週目まではマスク板りん青銅の高濃度の析出が一番多くなっている。二番目以下は週によってばらつきが多くなっていてあまり正確な比較はできないが、無酸素銅の高濃度は析出が少なくなっている。条件ごとの析出量は週ごとに変動があるのではっきりしたことはわからないが、1 回目と比較すると 4 週目はりん青銅、無酸素銅ともに高濃度の方が析出している。

図 3.11 に 3 回目の試験で測定した粒子面積と粒子数を示す。2 回目と同様に 3, 4 週目ではマスク板りん青銅の析出が一番多くなっている。全体を通して言えることとして無酸素銅の標準海水の析出は少なくなっている。りん青銅標準と無酸素銅高濃度は 2 つの析出量に差があるが平均するとほとんど同程度であった。1, 2 回目と比較してこちらも 4 週目まではりん青銅、無酸素銅ともに高濃度にした方の析出量が増えていることがわかる。

図 3.12 に 4 回目の試験で測定した粒子面積と粒子数を示す。今回は析出にばらつきがあり 3 回目までの傾向と異なる傾向にあった。3 回目までは 4 週目まで高濃度の方が析出する傾向にあったが、今回は無酸素銅が標準の方が析出した。そして今回の 5 週目はそれぞれの条件でのばらつきが多く比較するのは難しい。

図 3.13 に 4 回分の試験のまとめの粒子面積と粒子数を示す。ばらつきが大きく違いははっきりしない。

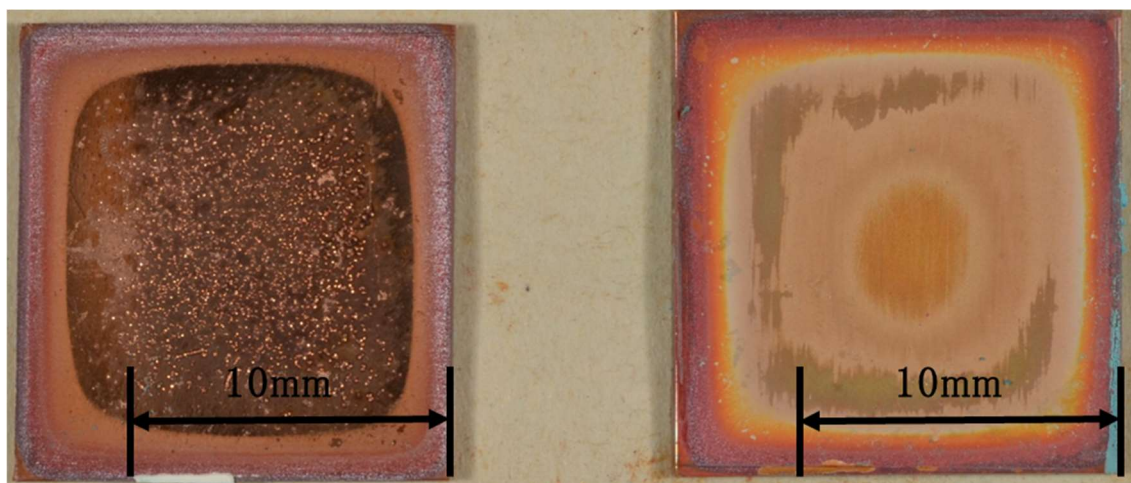
図 3.14 に 4 回の試験の平均の粒子面積と粒子数を示す。4 週目は高濃度の方が析出面積が大きいが、5 週目では 4 条件ともほとんど同程度の析出面積となっている。

図 3.15 に 4 回の試験の総面積と平均粒子直径の関係を示す。ばらつきが大きいが、マスク板りん青銅の方が若干粒子直径が大きい。

ばらつきが大きく、条件による違いはよくわからなかった。

表 3.2 銅イオン濃度の影響（10 枚 2 日間）試験の試験条件

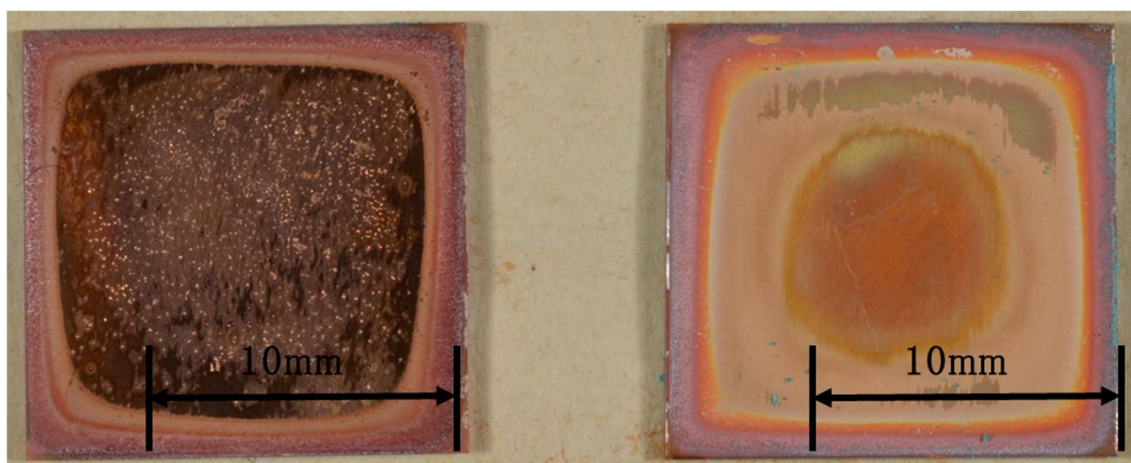
試験種別					フィルタ 処理条件			試験条件	
試験記号	試験海水	試験場所	マスク板 (海水 側)	基板 (フ ィルタ 側)	枚 数	浸漬 温度	浸漬期 間	試験温度	試験 期間
			マスク板 (フィル タ側)	基板 (海 水側)					
1.6PB0.05F 0.05Cu1.6 -15C	有菌 海水	タグボッ クス内	研磨面 $Rz=1.6$ μm	研磨面 $Rz=0.05$ μm	1 枚	25.1~ 28.6°C	5 日	23.3~28.7°C	3~5 週間
			研磨面 $Rz=0.05$ μm	研磨面 $Rz=1.6$ μm					
1.6PB0.05F 0.05Cu1.6 -15C(ion-1)	有菌 銅イオン 高濃度海 水(ion-1)	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					
1.6Cu0.05F 0.05Cu1.6 -15C(ion-1)	有菌 銅イオン 高濃度海 水(ion-1)	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

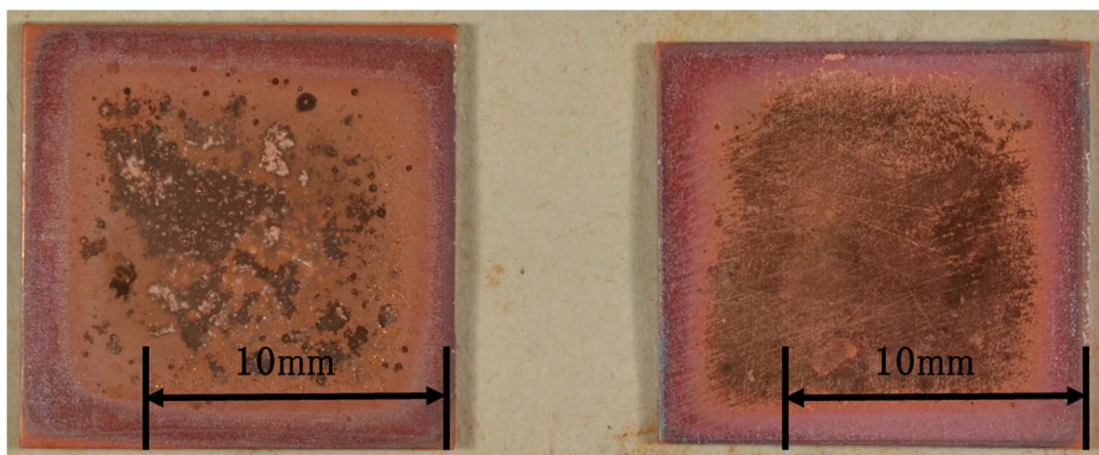
図 3.5 試験後の試験片写真
(マスク板りん青銅,標準,試験期間 35 日)



(a) 基板

(b) マスク板

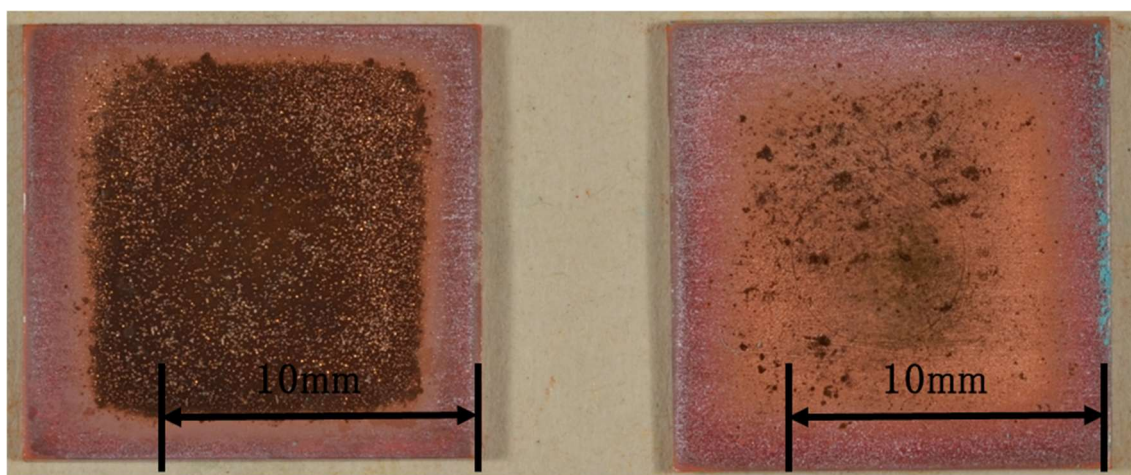
図 3.6 試験後の試験片写真
(マスク板りん青銅, ion-1, 試験期間 35 日)



(a) 基板

(b) マスク板

図 3.7 試験後の試験片写真
(無酸素銅同士, 標準, 試験期間 35 日)



(a) 基板

(b) マスク板

図 3.8 試験後の試験片写真
(無酸素銅同士, ion-1, 試験期間 35 日)

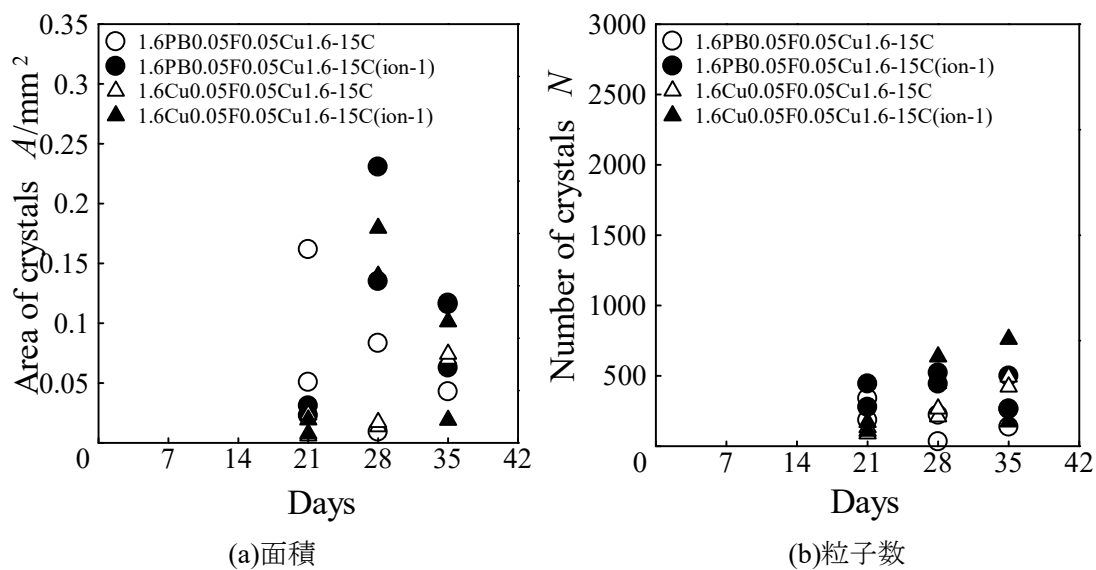


図 3.9 粒子面積および粒子数 (1 回目)

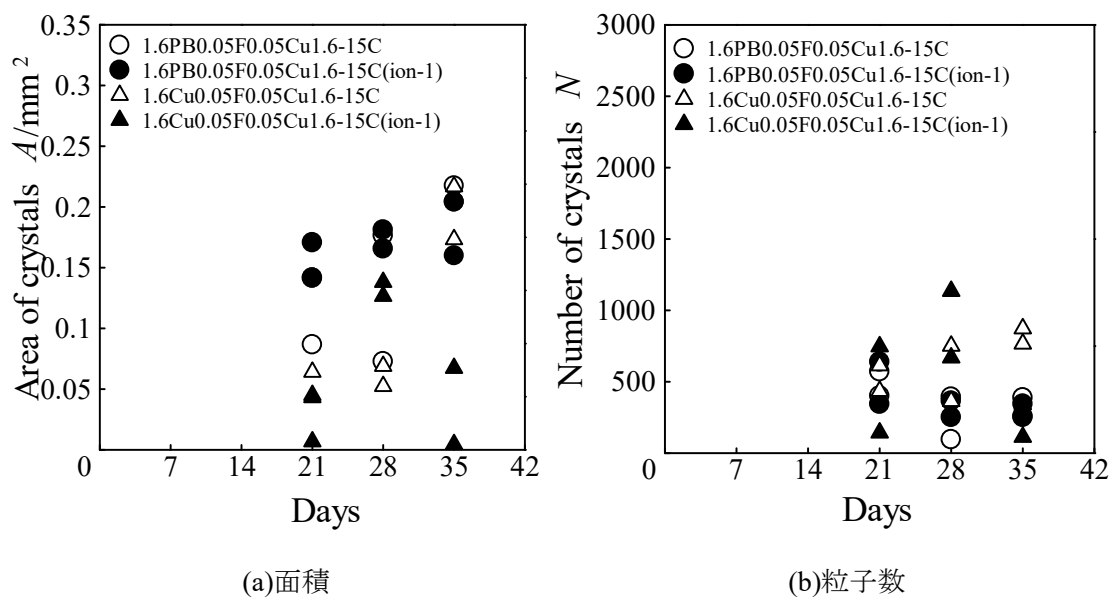


図 3.10 粒子面積および粒子数 (2 回目)

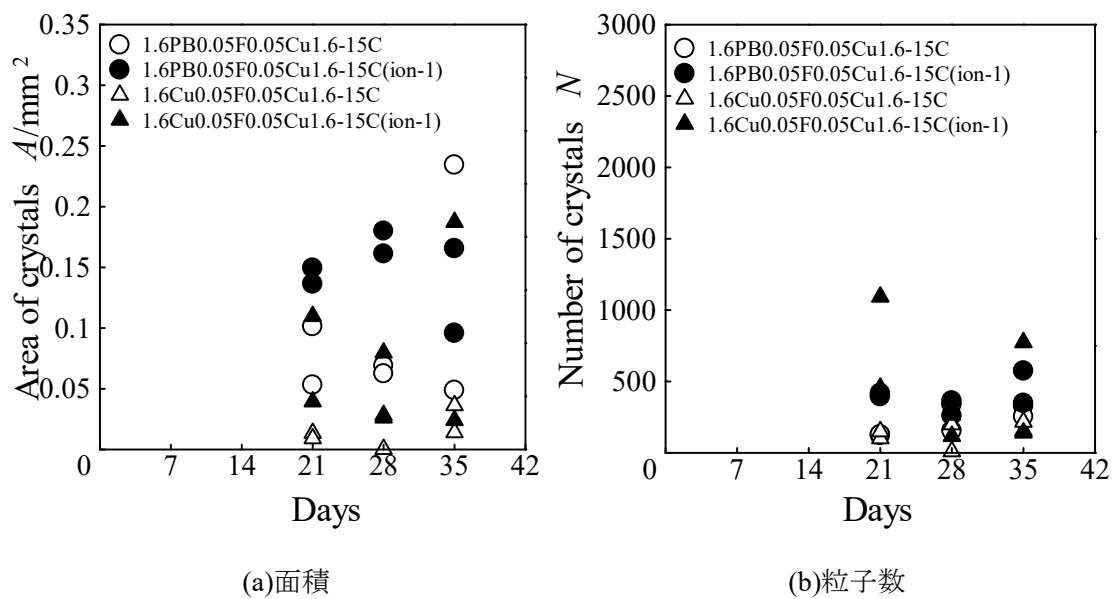


図 3.11 粒子面積および粒子数 (3 回目)

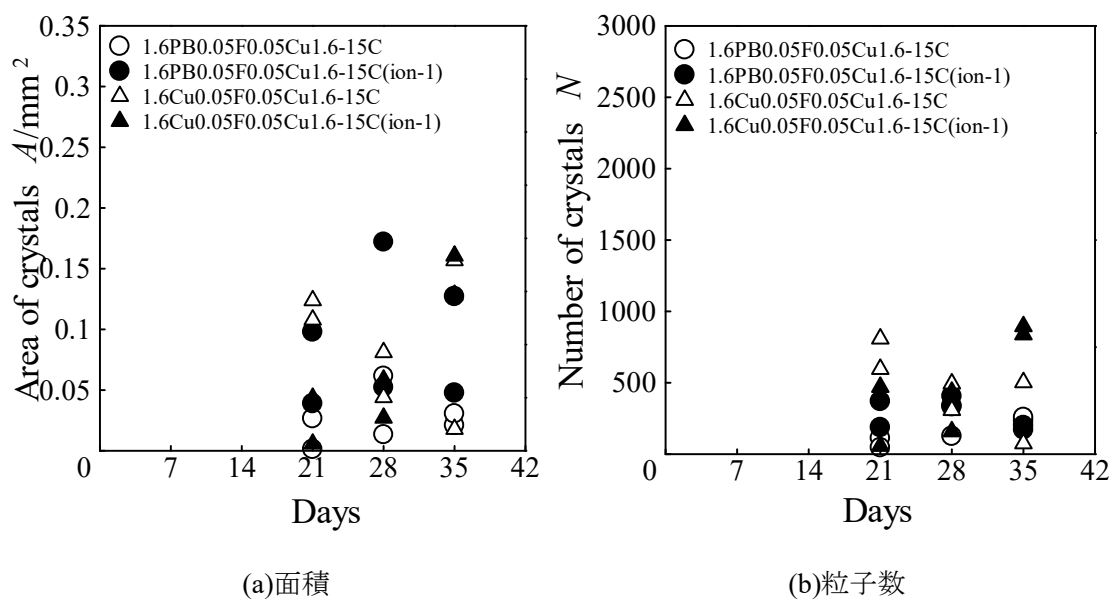


図 3.12 粒子面積および粒子数 (4 回目)

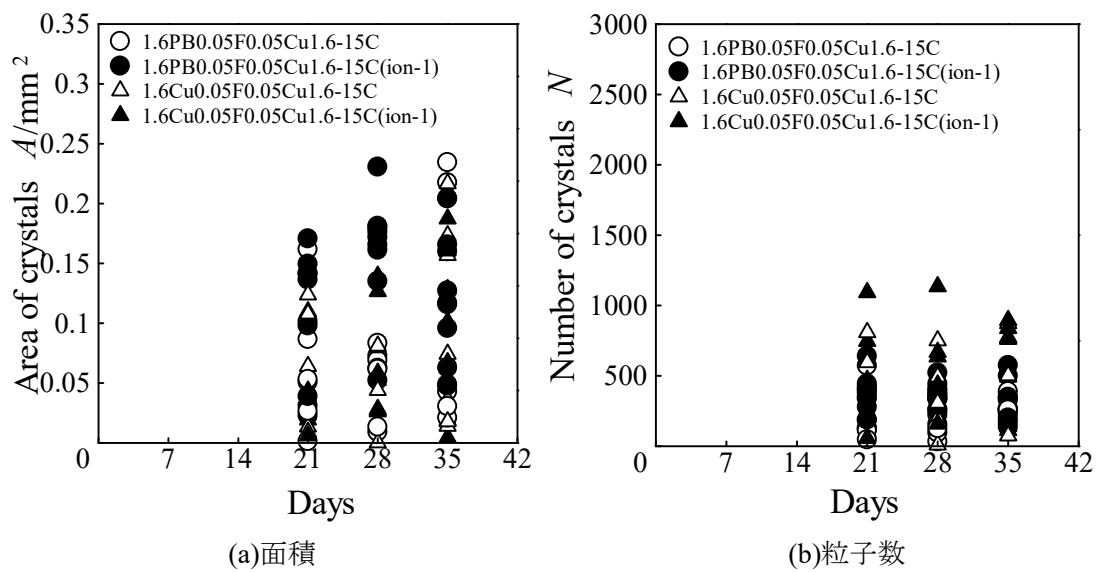


図 3.13 粒子面積および粒子数のまとめ (まとめ)

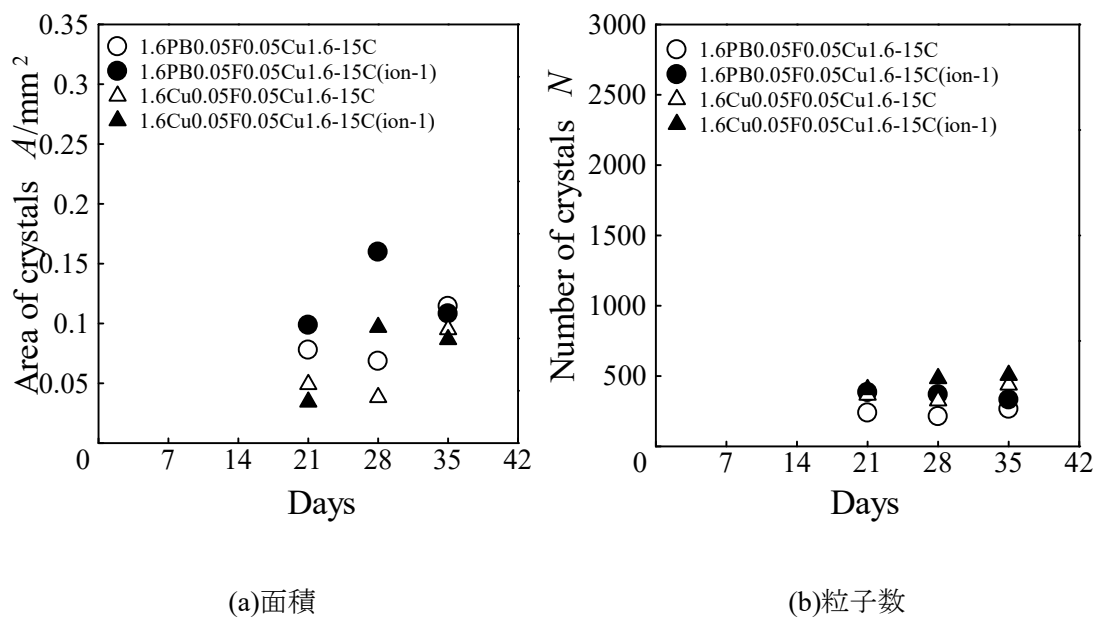


図 3.14 粒子面積および粒子数 (平均)

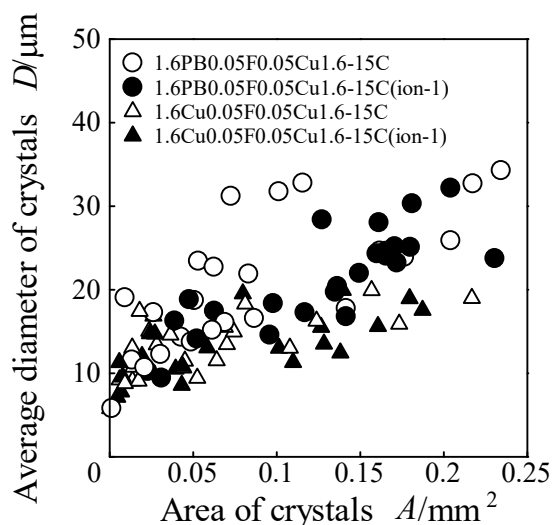


図 3.15 総面積と平均粒子直径

3.2 銅イオン濃度の影響（10枚1日間，3枚2日間）

3.2.1 実験条件

500mLの海水に $30 \times 30 \text{mm}^2$ の無酸素銅板を10枚1日間と3枚2日間浸漬させ銅イオン濃度を高めた2つの海水（ion-2，銅イオン濃度 3mg/L ，ion-3，銅イオン濃度 5mg/L ）を使用して，マスク板と基板を無酸素銅にしたものとマスク板をりん青銅，基板を無酸素銅にしたもののそれぞれのフィルタ側の表面粗さを $Rz=0.05 \mu\text{m}$ にしたものについて比較を行った．実験条件を表3.3に示す．

3.2.2 実験結果および考察

マスク板りん青銅でion-2の試験後の写真を図3.16に，ion-3の試験後の写真を図3.17に示す．無酸素銅同士でion-2の試験後の写真を図3.18に，ion-3の試験後の写真を図3.19に示す．図3.16~3.19より，全て基板上に析出が見られ，マスク板りん青銅の方が基板の外周部の赤茶色の部分が少ないことより，マスク板りん青銅の方が基板が腐食しにくいことがわかる．

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．4週目でマスク板りん青銅はりん青銅(ion-3)の方が析出が多いが，5週目ではりん青銅(ion-2)の方が析出が多いのははっきりしたことはわからない．無酸素銅同士に関しては同程度か少しion-3の方が析出が多い．

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．無酸素銅同士はion-3の方の析出が多くなっている．マスク板りん青銅4週目まではion-3の方の析出が多いが5週目で析出量が減少し同程度となっている．

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．2回目同様無酸素銅同士は

ion-3 の方の析出が多くなっている。今回はマスク板りん青銅も ion-3 の方の析出が多くなっているが大きな差は見られない。無酸素銅同士 ion-3 とマスクりん青銅の ion-2,3 の析出量が同程度であるといえる。

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。今までの結果と同様に無酸素銅同士は ion-3 の方が多く析出している。マスク板りん青銅は ion-2,3 にほとんど差は見られない。無酸素銅同士 ion-3 よりもマスク板りん青銅の 2 条件の方の析出が多くなっている。

図 3.24 に 1~4 回目の試験 4 回分の粒子面積と粒子数を示す。ばらつきが多く、はっきりしたことは言えない。

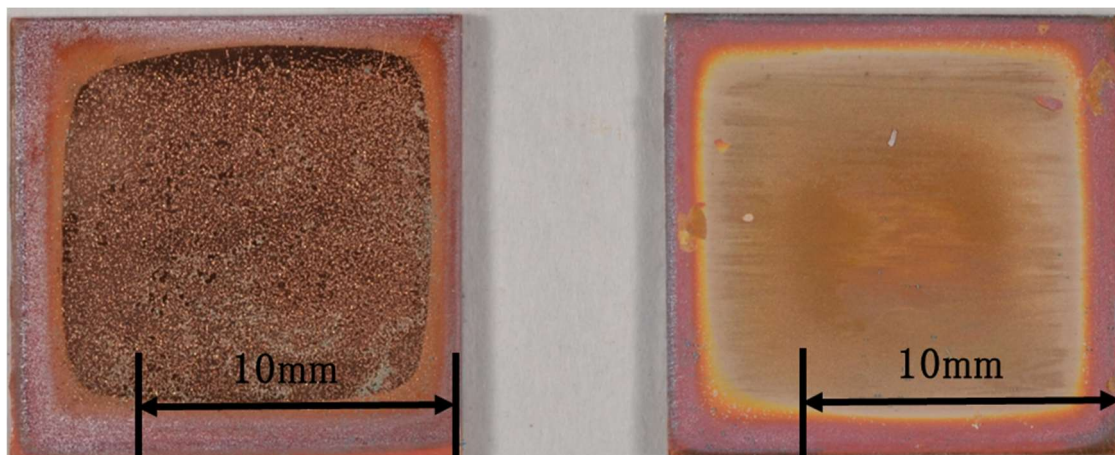
図 3.25 に 1~4 回目の試験 4 回分を平均した粒子面積と粒子数を示す。4 週目では銅イオン濃度が高い方が析出が多いように見られるが、5 週目を見るとマスク板りん青銅の方は差がない。無酸素銅同士ではすべての試験期間において高濃度の方が析出が多いことがわかる。

図 3.26 に総面積と平均粒子直径の関係を示す。ばらつきが大きく粒子直径に大きな差は見られない。

無酸素銅同士では銅イオン濃度が高い方が析出が多いが、マスク板りん青銅では違いは見られなかった。

表 3.3 銅イオン濃度の影響（10 枚 1 日間，3 枚 2 日間）試験の試験条件

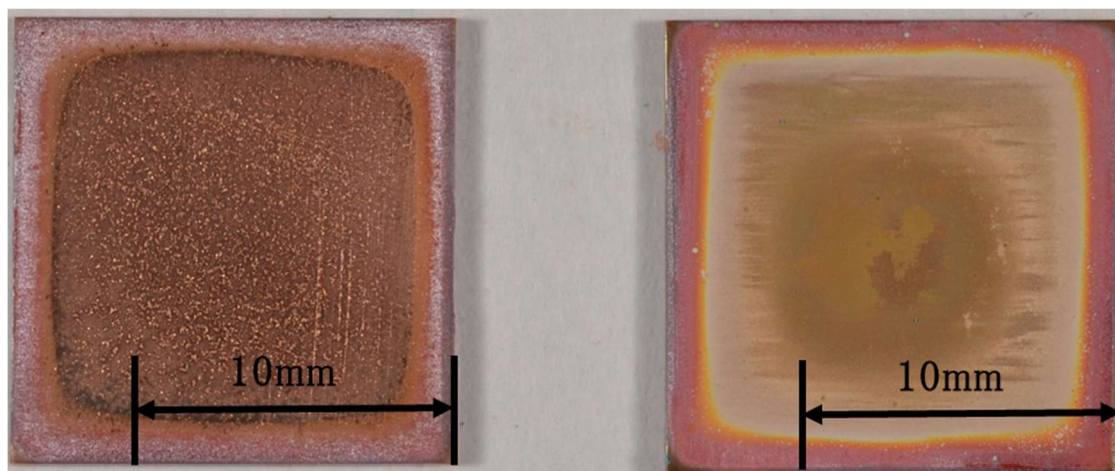
試験種別					フィルタ 処理条件			試験条件	
試験記号	試験海水	試験場所	マスク板 (海水 側)	基板 (フ ィルタ 側)	枚 数	浸漬 温度	浸漬期 間	試験温度	試験 期間
			マスク板 (フィル タ側)	基板 (海 水側)					
1.6PB0.05F 0.05Cu1.6 -15C(ion-2)	有菌 銅イオン 高濃度海 水(ion-2)	タグボッ クス内	研磨面 $Rz=1.6$ μm	研磨面 $Rz=0.05$ μm	1 枚	25.1~ 28.6°C	5 日	23.3~28.7°C	3~5 週間
			研磨面 $Rz=0.05$ μm	研磨面 $Rz=1.6$ μm					
1.6PB0.05F 0.05Cu1.6 -15C(ion-3)	有菌 銅イオン 高濃度海 水(ion-3)	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-2)	有菌 銅イオン 高濃度海 水(ion-2)	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-3)	有菌 銅イオン 高濃度海 水(ion-3)	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

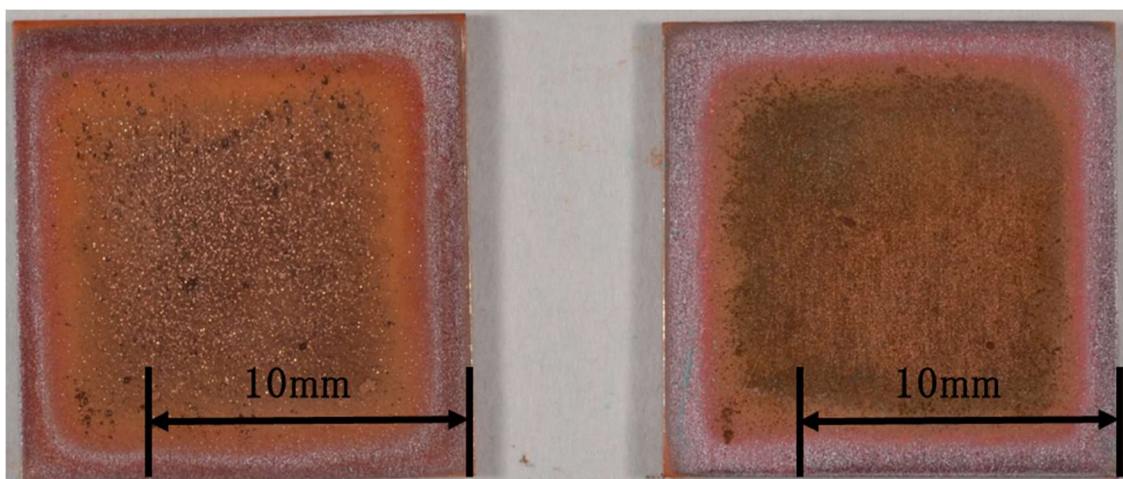
図 3.16 試験後の試験片写真
(マスク板りん青銅, ion-2, 試験期間 35 日)



(a) 基板

(b) マスク板

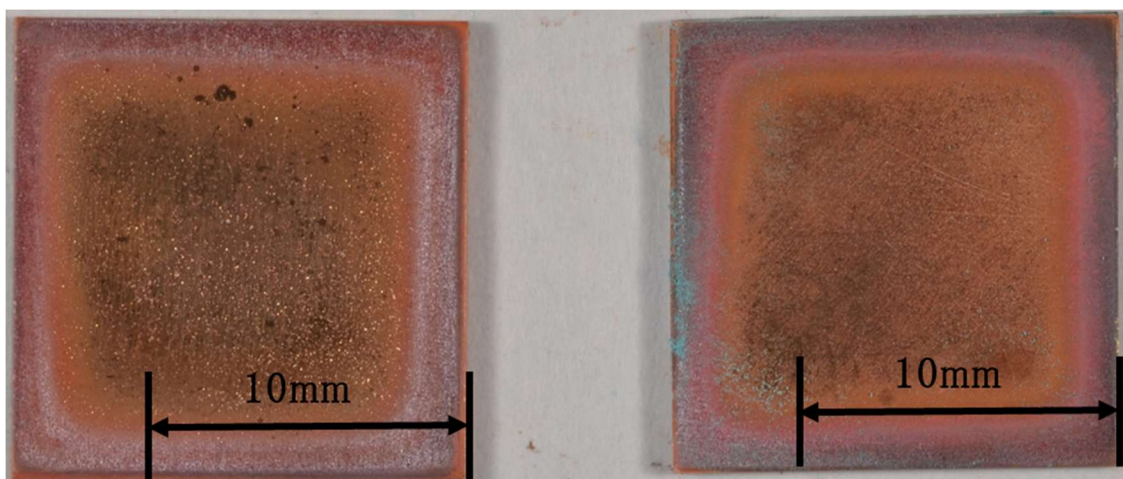
図 3.17 試験後の試験片写真
(マスク板りん青銅, ion-3, 試験期間 35 日)



(a) 基板

(b) マスク板

図 3.18 試験後の試験片写真
(無酸素銅同士, ion-2, 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
(無酸素銅同士, ion-3, 試験期間 35 日)

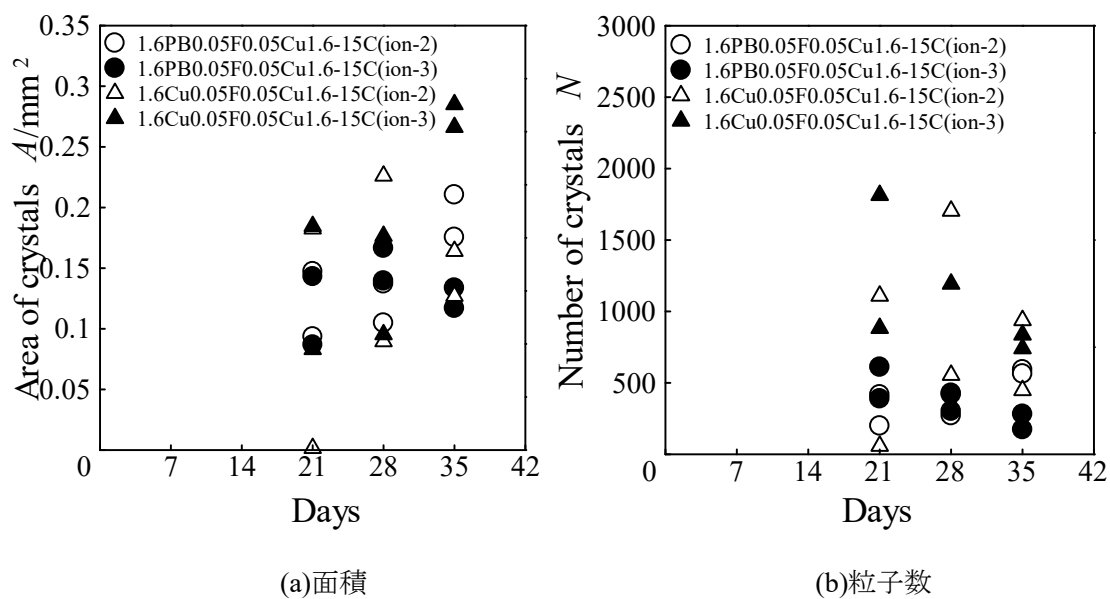


図 3.20 粒子面積および粒子数 (2 回目)

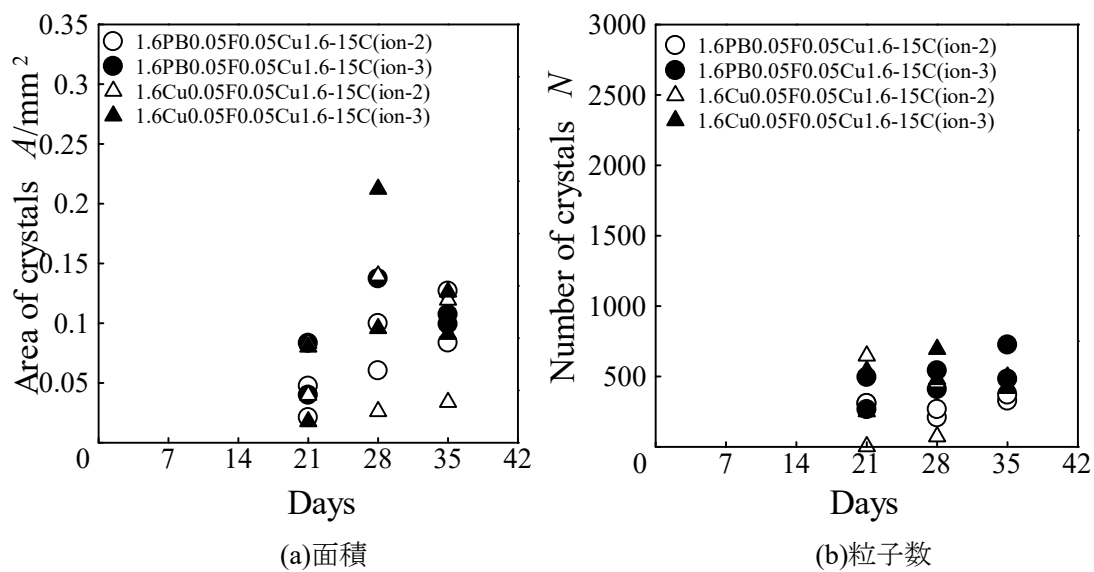


図 3.21 粒子面積および粒子数 (3 回目)

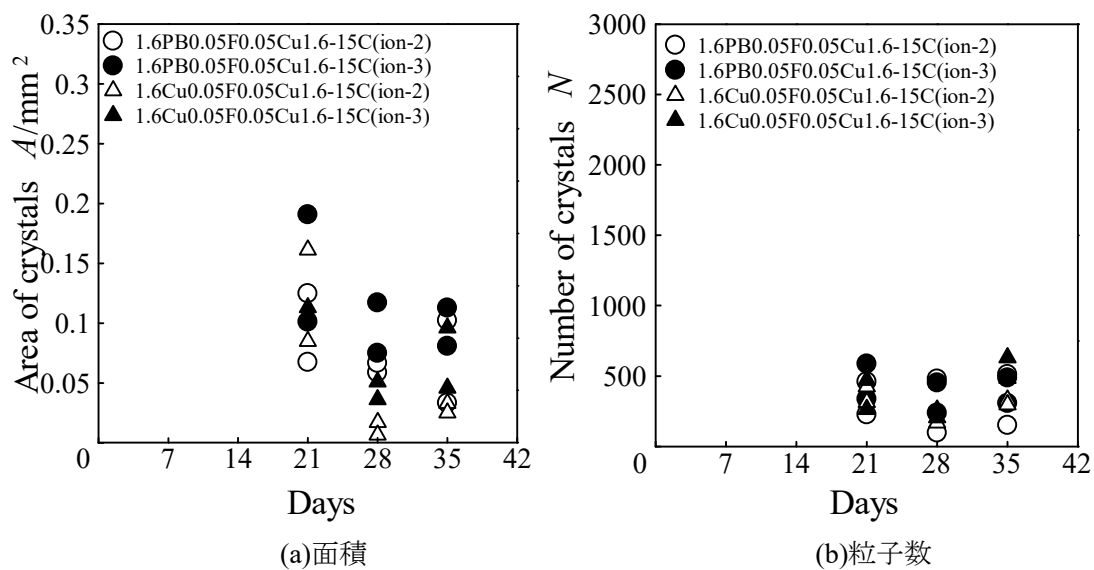


図 3.22 粒子面積および粒子数 (4 回目)

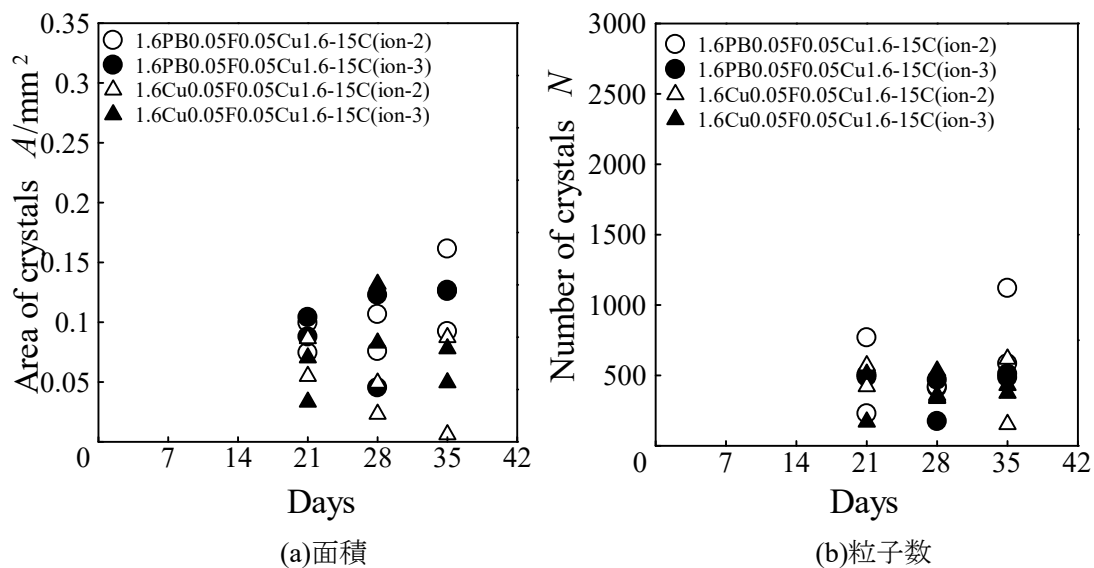


図 3.23 粒子面積および粒子数 (5 回目)

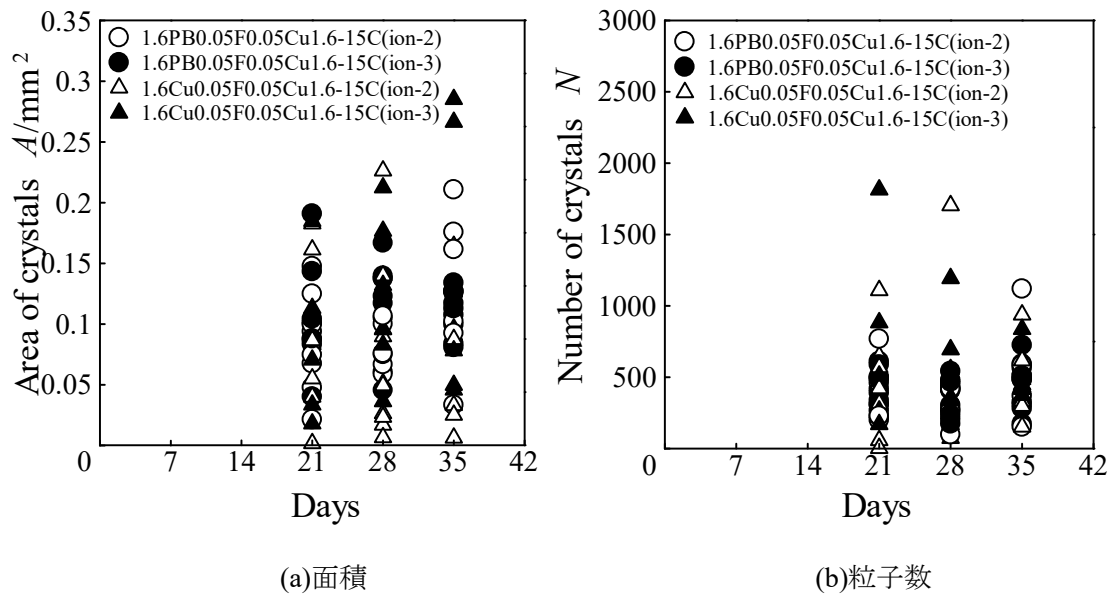


図 3.24 粒子面積および粒子数 (まとめ)

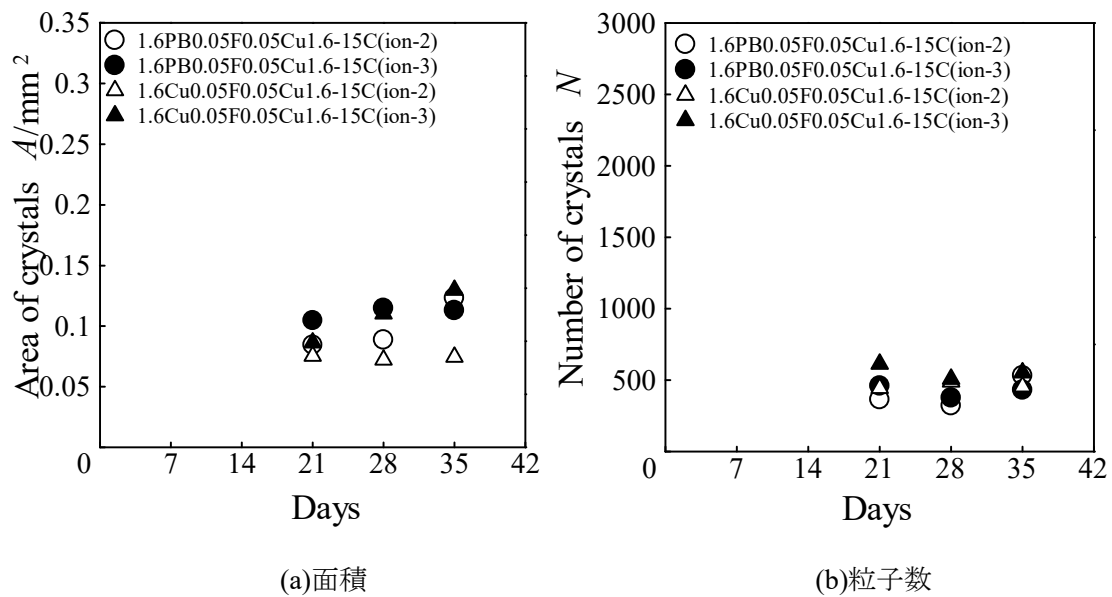


図 3.25 粒子面積および粒子数 (平均)

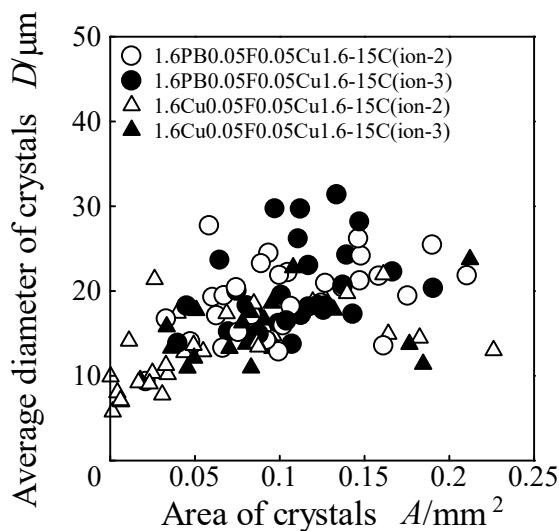


図 3.26 総面積と平均粒子直径

3.3 銅イオン濃度の影響 (10 枚 5 日間)

3.3.1 実験条件

500mL の海水に $30 \times 30 \text{mm}^2$ の無酸素銅板を 10 枚 5 日間浸漬させ銅イオン濃度を高めた海水 (ion-4, 銅イオン濃度 10mg/L 以上) と標準海水を使用した. マスク板と基板を無酸素銅にしたものとマスク板をりん青銅, 基板を無酸素銅にしたもののそれぞれのフィルタ側の表面粗さを $Rz=0.05 \mu\text{m}$ にしたものについて ion-4 の海水と標準海水の比較を行った. 実験条件を表 3.4 に示す.

3.3.2 実験結果および考察

マスク板りん青銅の標準海水の試験後の試験片写真を図 3.27 に, ion-4 の試験後の試験片写真を図 3.28 に示す. 無酸素銅同士の標準海水の試験後の試験片写真を図 3.29 に, ion-4 の試験後の試験片写真を図 3.30 に示す. 図 3.27~3.30 より, 全て基板上に析出が見られる.

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. 無酸素銅同士は高濃度の方の析出が多くなっている. マスク板りん青銅は高濃度の析出量が週を追うごとに減少してしまい 3 週目では高濃度の方の析出が多いが, 5 週目にはほとんど同程度の析出となっている. 無酸素銅同士高濃度とマスク板りん青銅の 2 条件がほとんど同じくらいの析出量である.

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. 無酸素銅同士は 4 週目までは高濃度の方の析出が多いが, 5 週目に標準海水の析出が増えたため 5 週目だけ標準の方の析出が多くなっている. マスク板りん青銅は 4 週目まではほぼ同程度の析出であったが, 5 週目だけ高濃度の方の析出が多いという結果になっている. 1 回目同様無酸素銅同

士高濃度とマスク板りん青銅の2条件の析出量が同程度となっている。

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。無酸素銅同士は全体を通して高濃度の方が多く析出していると言える。マスク板りん青銅は大きな差は見られないが、4 週目に析出量が同程度となったのを除くと全体を通して高濃度の方が析出量が多いと考えられる。今回は無酸素銅同士高濃度とマスク板りん青銅高濃度が同じくらい析出しており、それについてマスク板りん青銅標準が析出している。

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。無酸素銅同士は今までの傾向と同じで高濃度の析出が多くなっている。マスク板りん青銅は全体を通して同程度の析出量であった。4 週目を除けば無酸素銅同士高濃度とマスク板りん青銅の2条件の析出が同程度となっている。

図 3.35 に試験 4 回分の粒子面積と粒子数を示す。無酸素銅同士で見ると銅イオン濃度が高い方が析出が多いが、マスク板りん青銅では大きな違いは見られない。

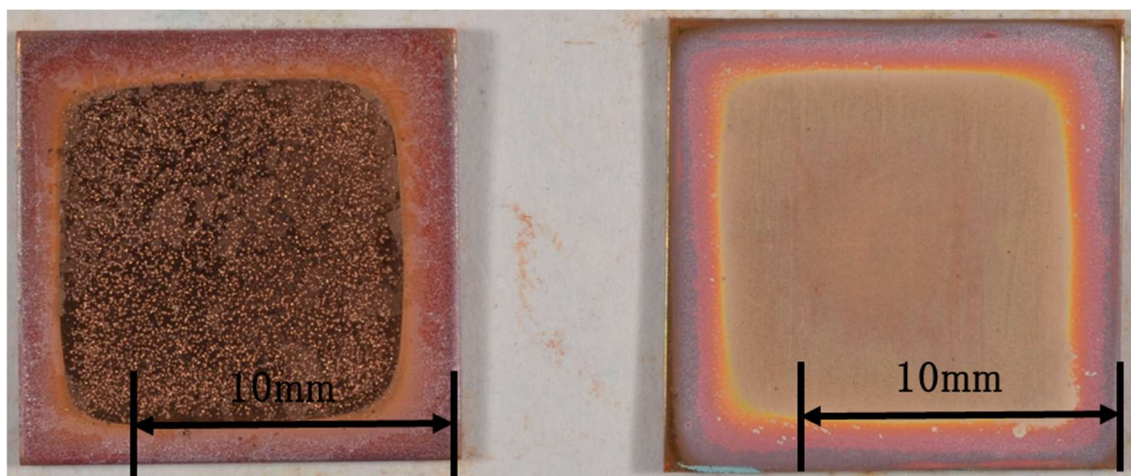
図 3.36 に試験 4 回分の平均の粒子面積と粒子数を示す。マスク板りん青銅は銅イオン濃度による違いは見られないが、無酸素銅同士では銅イオン濃度が高い方が析出が多くなっていることがわかる。

図 3.37 に総面積と平均粒子直径の関係を示す。条件による大きな違いは見られない。

無酸素銅同士は高濃度の方が析出が多い。マスク板りん青銅は 3,5 週目の析出は高濃度の方が少しだけ多いこともあるが、大きな違いは見られない。粒子直径についても条件ごとの大きな違いは見られない。

表 3.4 銅イオン濃度の影響（10 枚 5 日間）試験の試験条件

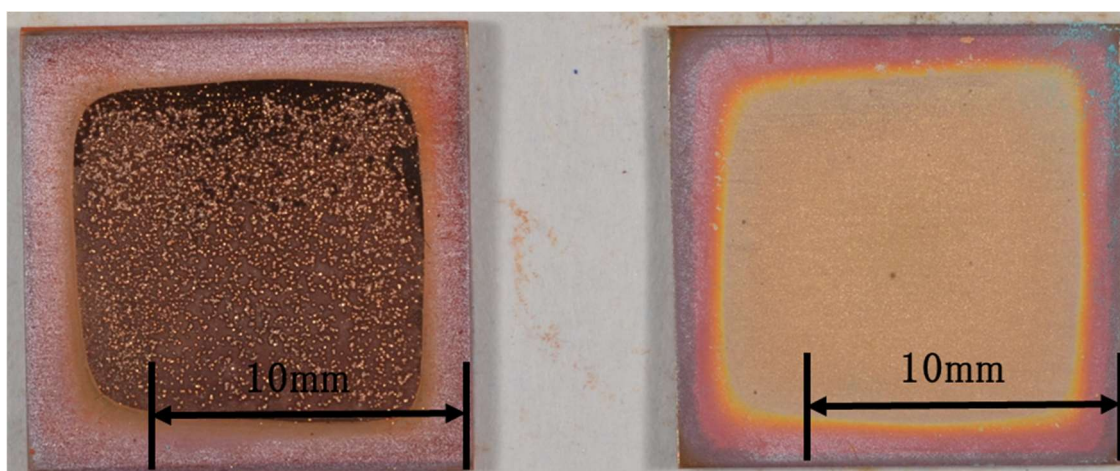
試験種別					フィルタ 処理条件			試験条件	
試験記号	試験海水	試験場所	マスク板 (海水 側)	基板 (フ ィルタ 側)	枚 数	浸漬 温度	浸漬期 間	試験温度	試験 期間
			マスク板 (フィル タ側)	基板 (海 水側)					
1.6PB0.05F 0.05Cu1.6 -15C	有菌 海水	タグボッ クス内	研磨面 $Rz=1.6$ μm	研磨面 $Rz=0.05$ μm	1 枚	25.1~ 28.6°C	5 日	23.3~28.7°C	3~5 週間
			研磨面 $Rz=0.05$ μm	研磨面 $Rz=1.6$ μm					
1.6PB0.05F 0.05Cu1.6 -15C(ion-4)	有菌 銅イオン 高濃度海 水(ion-4)	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					
1.6Cu0.05F 0.05Cu1.6 -15C(ion-4)	有菌 銅イオン 高濃度海 水(ion-4)	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

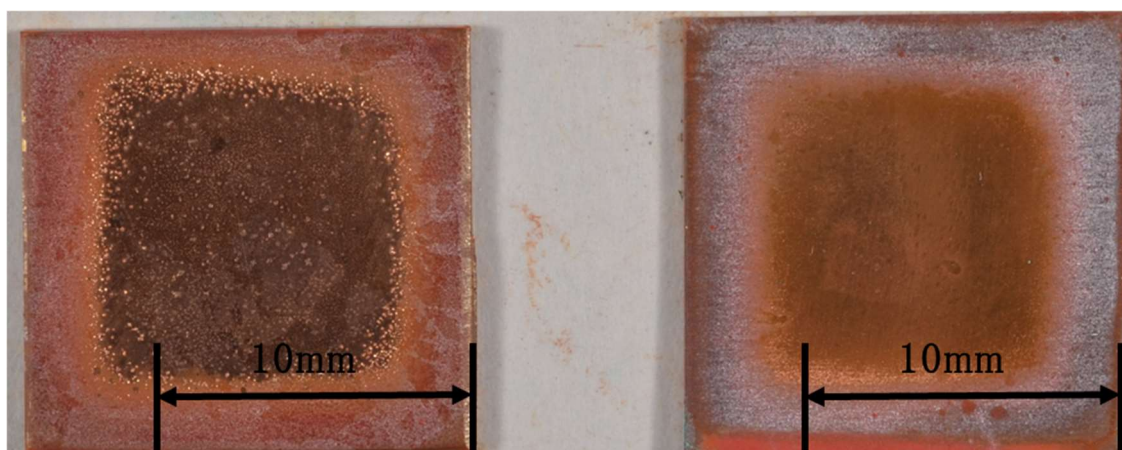
図 3.27 試験後の試験片写真
(マスク板りん青銅, 標準, 試験期間 35 日)



(a) 基板

(b) マスク板

図 3.28 試験後の試験片写真
(マスク板りん青銅, ion-4, 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
(無酸素銅同士, 標準, 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
(無酸素銅同士, ion-4, 試験期間 35 日)

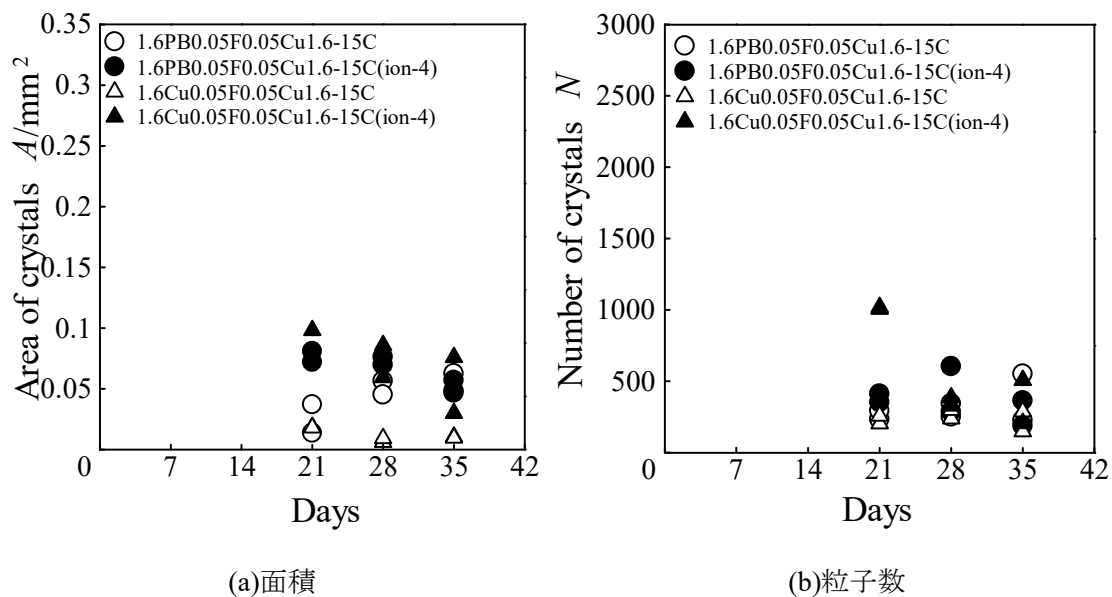


図 3.31 粒子面積および粒子数 (1回目)

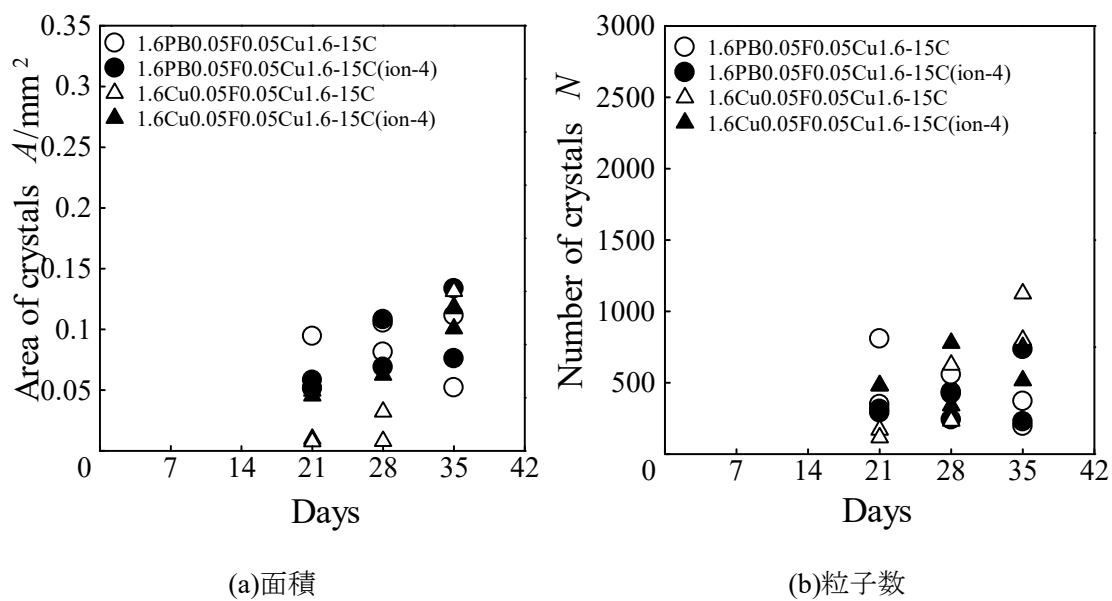


図 3.32 粒子面積および粒子数 (2回目)

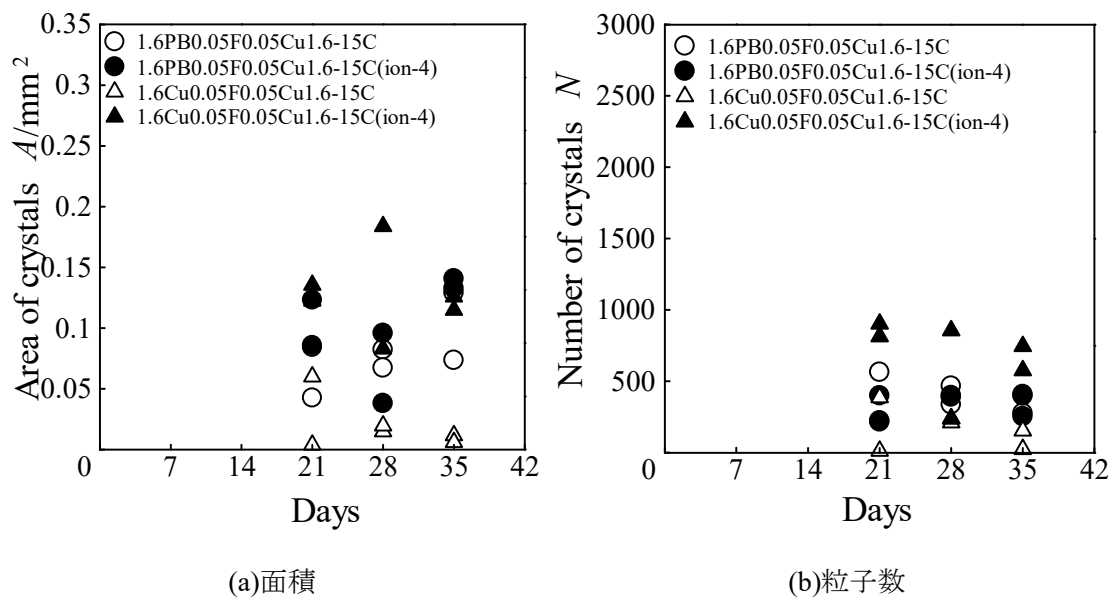


図 3.33 粒子面積および粒子数 (3 回目)

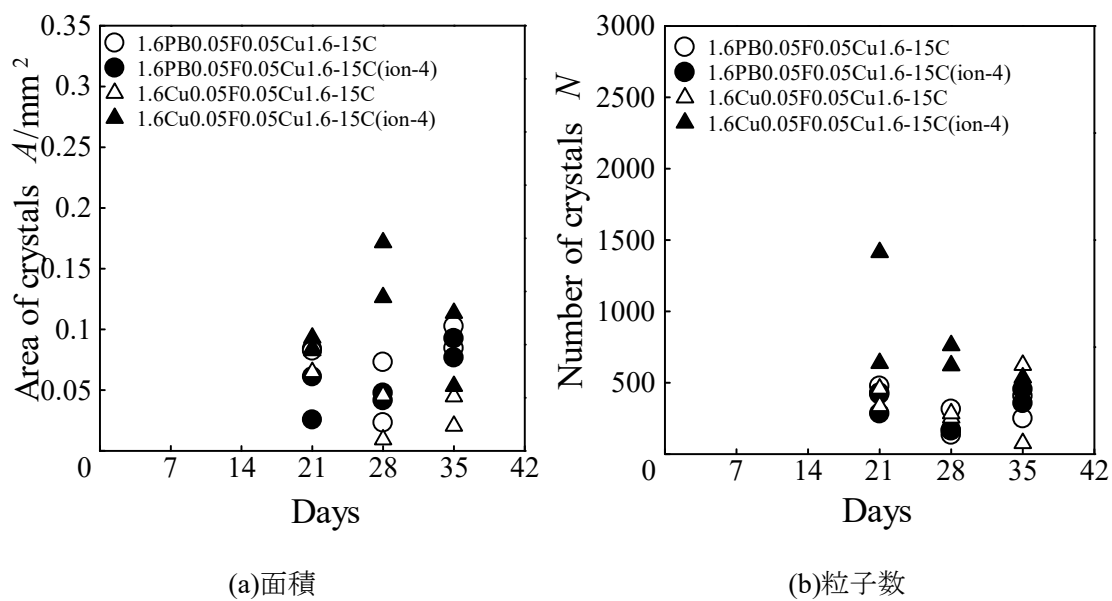
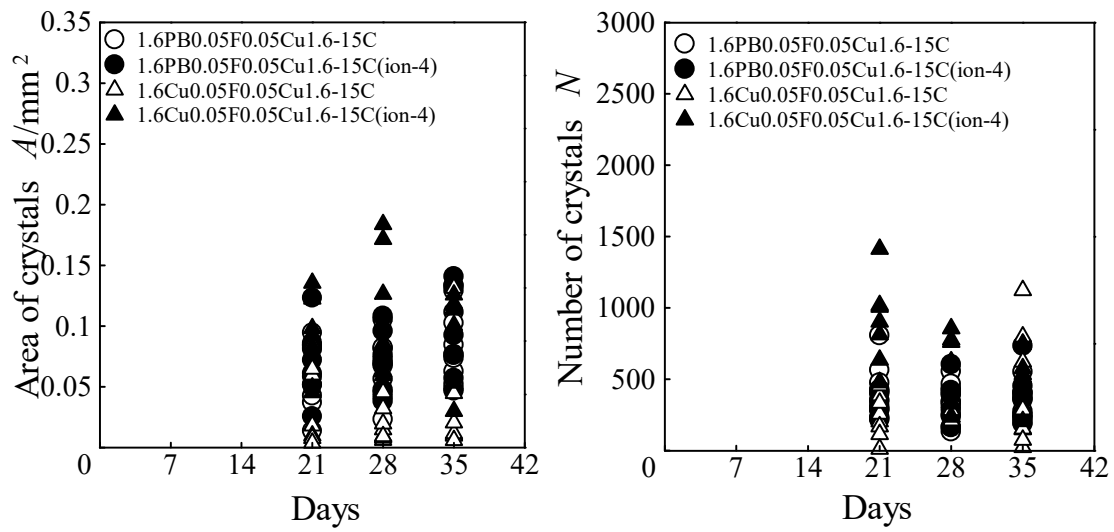


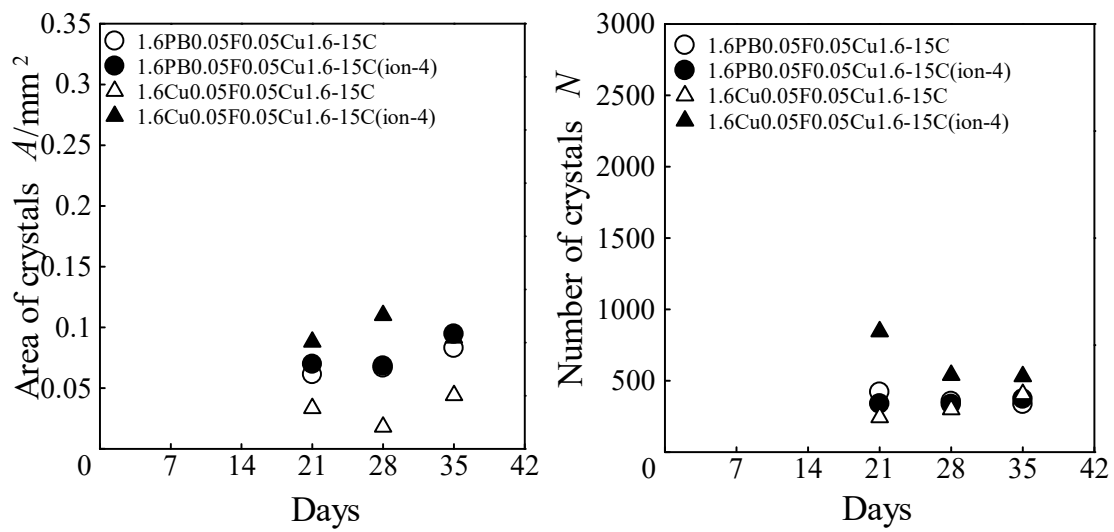
図 3.34 粒子面積および粒子数 (4 回目)



(a)面積

(b)粒子数

図 3.35 粒子面積および粒子数の平均 (まとめ)



(a)面積

(b)粒子数

図 3.36 粒子面積および粒子数の平均 (平均)

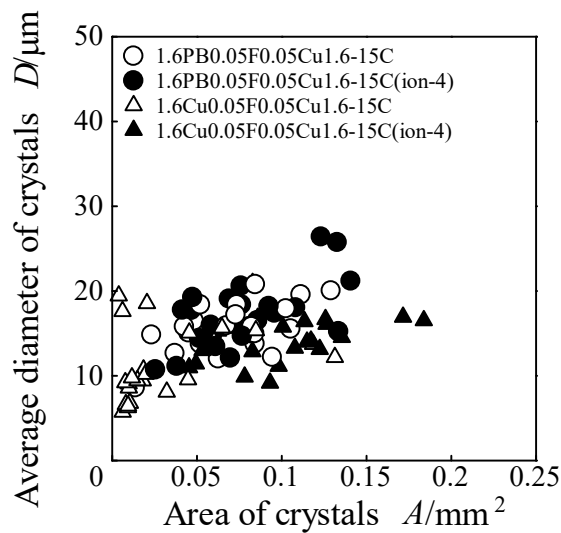


図 3.37 総面積と平均粒子直径

3.4 銅イオン濃度の影響 (8 枚 5 日間)

3.4.1 実験条件

500mL の海水に $30 \times 30 \text{mm}^2$ の無酸素銅板を 8 枚 5 日間浸漬させ銅イオン濃度を高めた海水 (ion-5, 銅イオン濃度 10mg/L 以上) と標準海水を使用した. マスク板と基板を無酸素銅にしたものとマスク板をりん青銅, 基板を無酸素銅にしたもののそれぞれのフィルタ側の表面粗さを $Rz=0.05 \mu\text{m}$ にしたものについて ion-5 の海水と標準海水の比較を行った. 実験条件を表 3.5 に示す.

3.4.2 実験結果および考察

マスク板りん青銅の標準海水における試験後の試験片写真を図 3.38 に, ion-5 における試験後の試験片写真を図 3.39 示す. 無酸素銅同士の標準海水における試験後の試験片写真を図 3.40, ion-5 における試験後の試験片写真を図 3.41 に示す. 図 3.38~3.41 より全て基板上に析出が確認され, マスク板りん青銅の方が基板の外周部の赤茶色の部分が少ないことがわかるため, マスク板りん青銅の方が基板が腐食しにくいことがわかる.

図 3.42 に 1 回目の試験で測定した粒子面積と粒子数を示す. 無酸素銅同士は高濃度の方の析出が多い. マスク板りん青銅は標準, 高濃度共にほとんど同程度の析出である. 今回はマスク板りん青銅 2 条件に比べて無酸素銅同士高濃度の方が少しだけ多く析出している.

図 3.43 に 2 回目の試験で測定した粒子面積と粒子数を示す. 無酸素銅同士は 1 回目と同様に高濃度の方の析出が多くなっている. マスク板りん青銅も高濃度の方が多く析出している. 全体を通してマスク板りん青銅高濃度が一番析出しており, それに次いで無酸素銅同士高濃度とマスク板りん青銅標準が同程度の析出量となっている.

図 3.44 に 3 回目の試験で測定した粒子面積と粒子数を示す。無酸素銅同士は今までの傾向と同じで高濃度の方が多く析出している。マスク板りん青銅は標準、高濃度ともに同程度の析出となっている。

図 3.45 に 4 回目の試験で測定した粒子面積と粒子数を示す。これまでの傾向と同じように無酸素銅同士は高濃度の方が析出しており、マスク板りん青銅は標準、高濃度が同程度の析出である。全体を通して無酸素銅同士高濃度とマスク板りん青銅の標準、高濃度の析出が同程度である。

図 3.46 に 4 回分の試験の粒子面積と粒子数を示す。これまでと同様無酸素銅同士は高濃度の方が析出が多く、無酸素銅同士の標準海水が析出が一番少ないことがわかる。マスク板りん青銅は大きな差は見られない。

図 3.47 に 4 回分の試験における平均の粒子面積と粒子数を示す。無酸素銅同士は高濃度の方が析出が多い、マスク板りん青銅は高濃度の方が若干析出量が多いが大きな違いは見られない。

図 3.48 に総面積と平均粒子直径の関係を示す。ばらつきが大きく大きな違いは見られない。

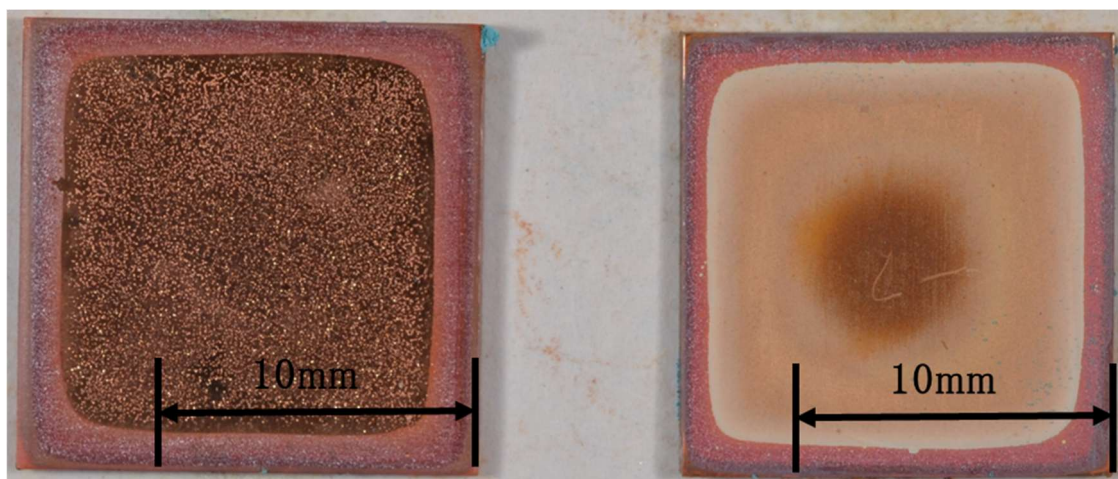
無酸素銅同士は高濃度の方が析出が多くなった。マスク板りん青銅では若干高濃度の方が析出する場合もあるが、大きな違いは見られない。

これまでの結果より、無酸素銅同士は高濃度にすることで析出量が増えることがわかった。またマスク板りん青銅に関しては高濃度にしても大きな違いはみられないので、銅イオン濃度による影響は少ないと考えられる。

以上より、海水の銅イオン濃度はマスク板をりん青銅、基板を無酸素銅にした場合あまり影響はないが、無酸素銅同士の場合は MBD が促進されることがわかった。本研究の範囲では、無酸素銅同士よりもマスク板をりん青銅、基板を無酸素銅にした方が MBD が促進される。

表 3.5 銅イオン濃度の影響（8枚5日間）試験の試験条件

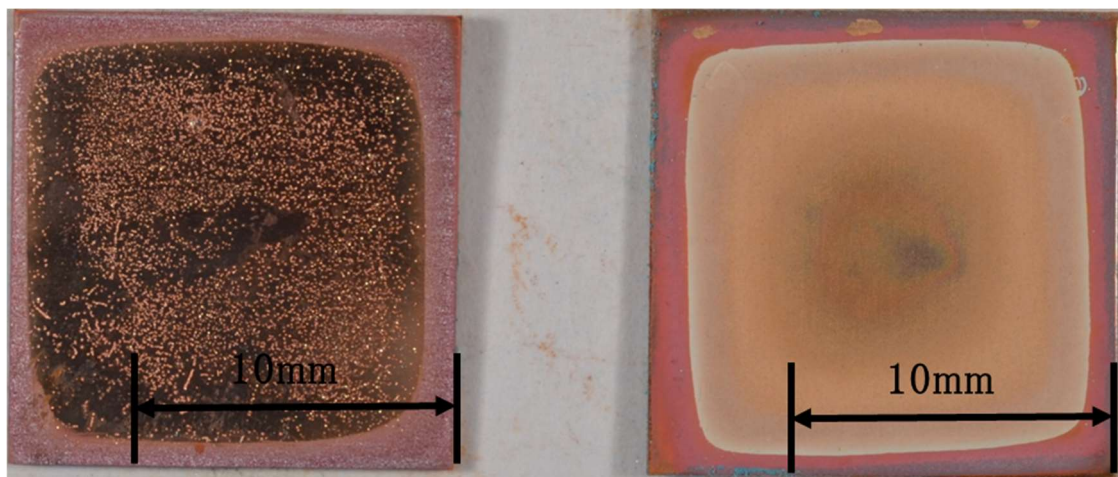
試験種別					フィルタ 処理条件			試験条件	
試験記号	試験海水	試験場所	マスク板 (海水 側)	基板（フ ィルタ 側）	枚 数	浸漬 温度	浸漬期 間	試験温度	試験 期間
			マスク板 (フィル タ側)	基板（海 水側）					
1.6PB0.05F 0.05Cu1.6 -15C	有菌 海水	タグボッ クス内	研磨面 $Rz=1.6$ μm	研磨面 $Rz=0.05$ μm	1 枚	25.1～ 28.6℃	5日	23.3～28.7℃	3～5 週間
			研磨面 $Rz=0.05$ μm	研磨面 $Rz=1.6$ μm					
1.6PB0.05F 0.05Cu1.6 -15C(ion-5)	有菌 銅イオン 高濃度海 水(ion-5)	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℃	5日	23.3～28.7℃	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℃	5日	23.3～28.7℃	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-5)	有菌 銅イオン 高濃度海 水(ion-5)	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℃	5日	23.3～28.7℃	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

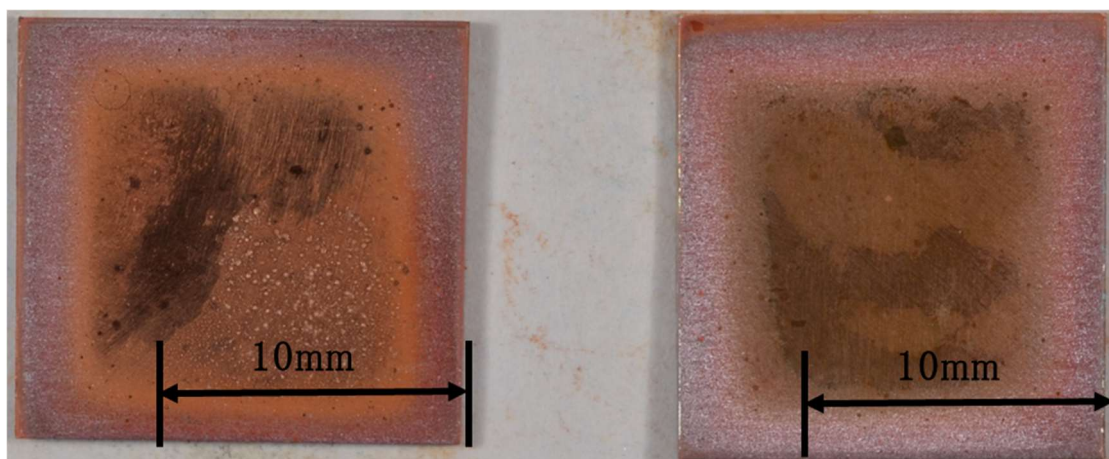
図 3.38 試験後の試験片写真
(マスク板りん青銅, 標準, 試験期間 35 日)



(a) 基板

(b) マスク板

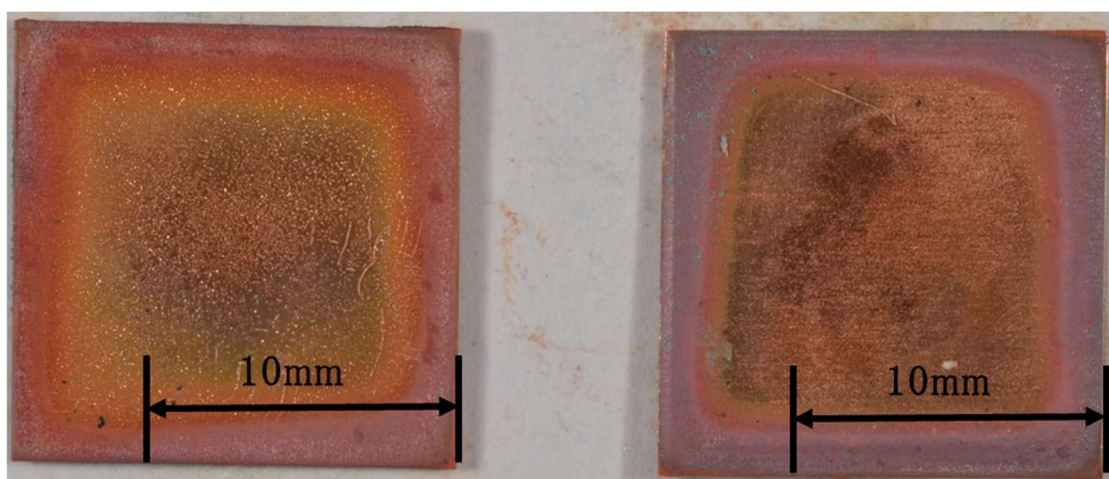
図 3.39 試験後の試験片写真
(マスク板りん青銅, ion-5, 試験期間 35 日)



(a) 基板

(b) マスク板

図 3.40 試験後の試験片写真
(無酸素銅同士, 標準, 試験期間 35 日)



(a) 基板

(b) マスク板

図 3.41 試験後の試験片写真
(無酸素銅同士, ion-5, 試験期間 35 日)

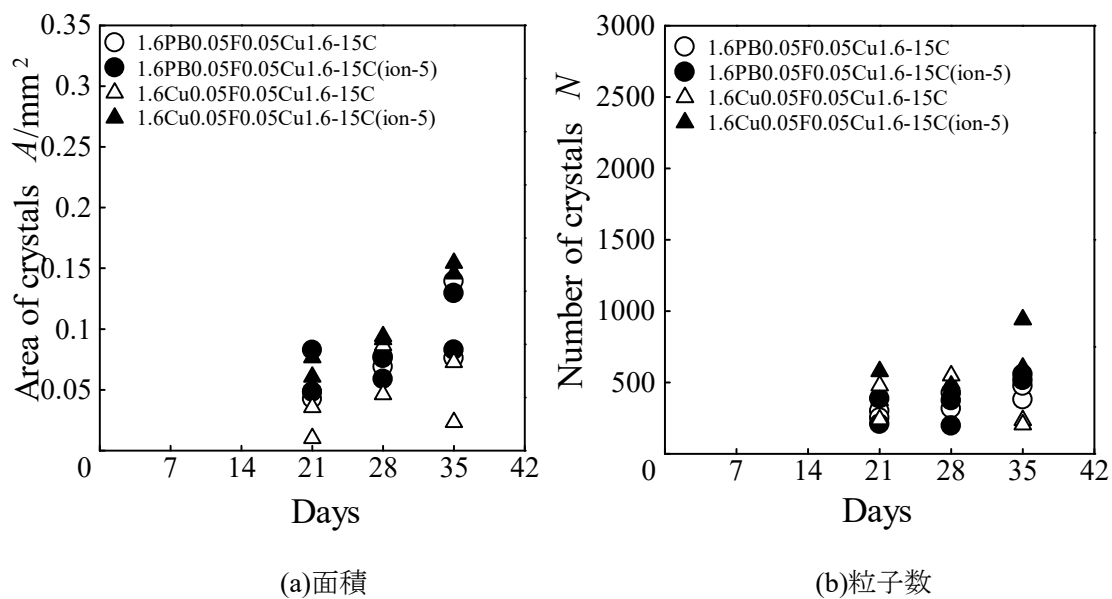


図 3.42 粒子面積および粒子数 (1回目)

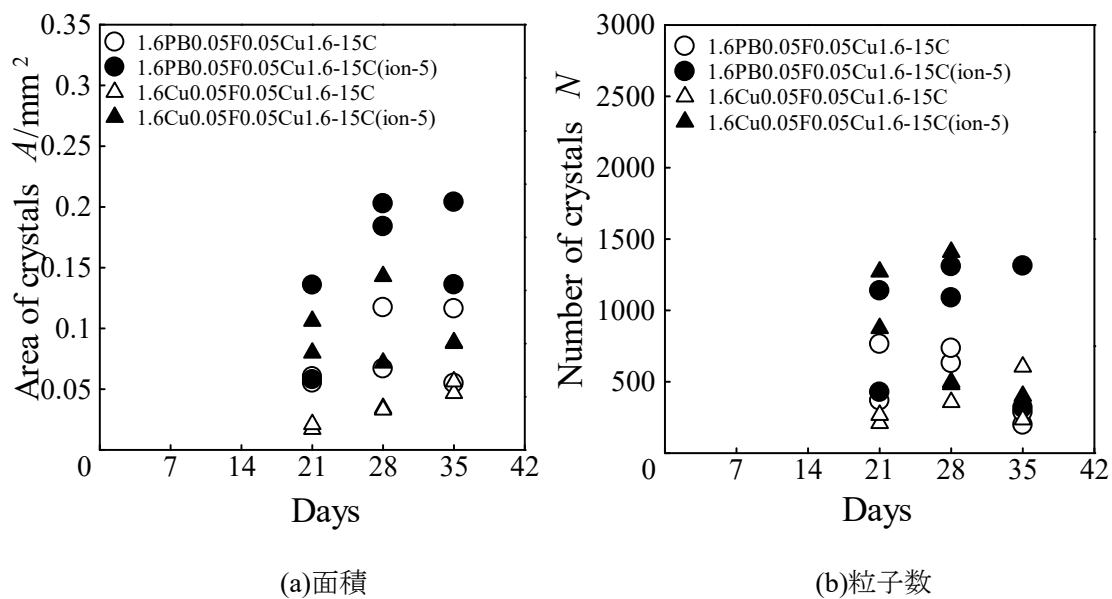


図 3.43 粒子面積および粒子数 (2回目)

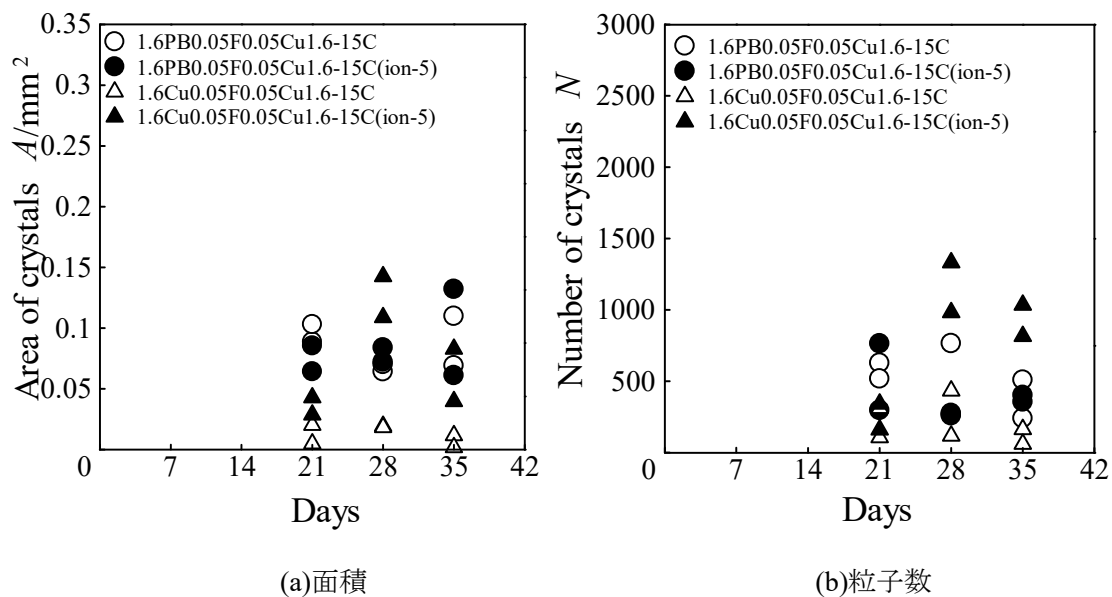


図 3.44 粒子面積および粒子数 (3 回目)

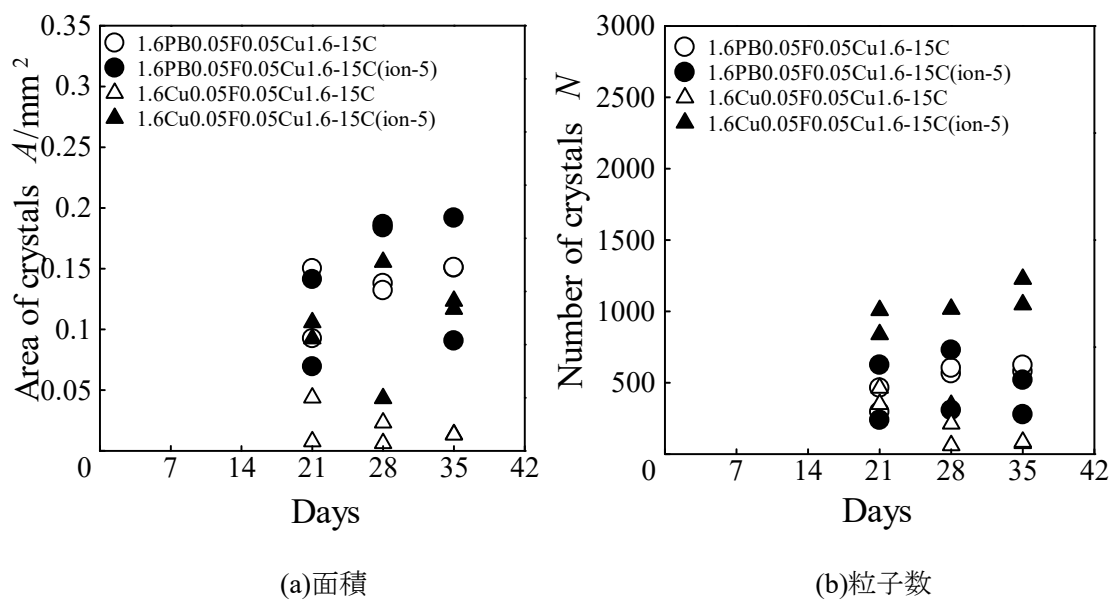


図 3.45 粒子面積および粒子数 (4 回目)

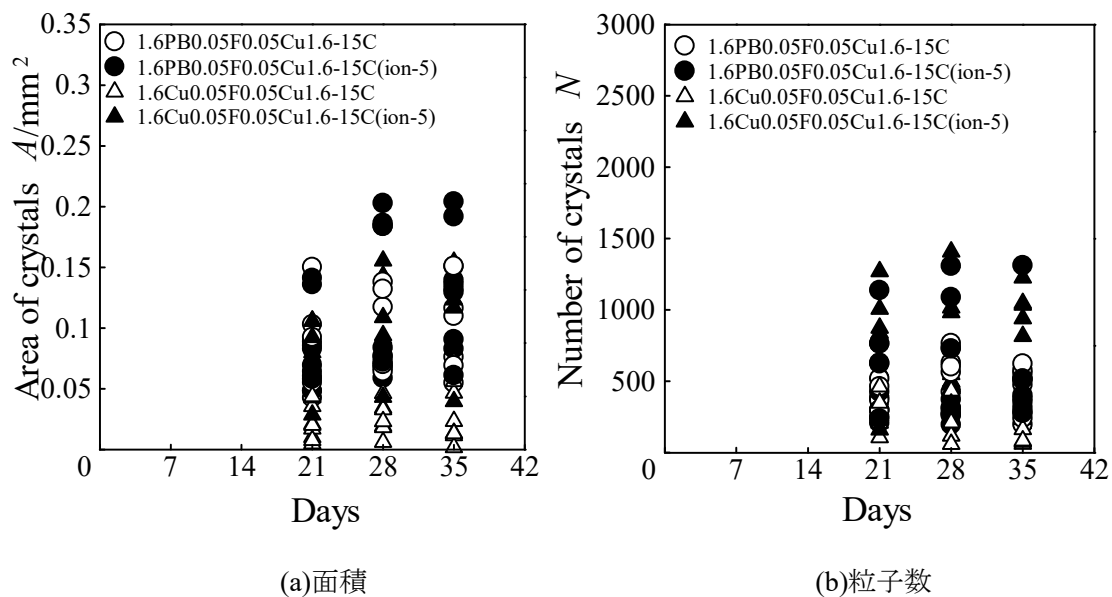


図 3.46 粒子面積および粒子数 (まとめ)

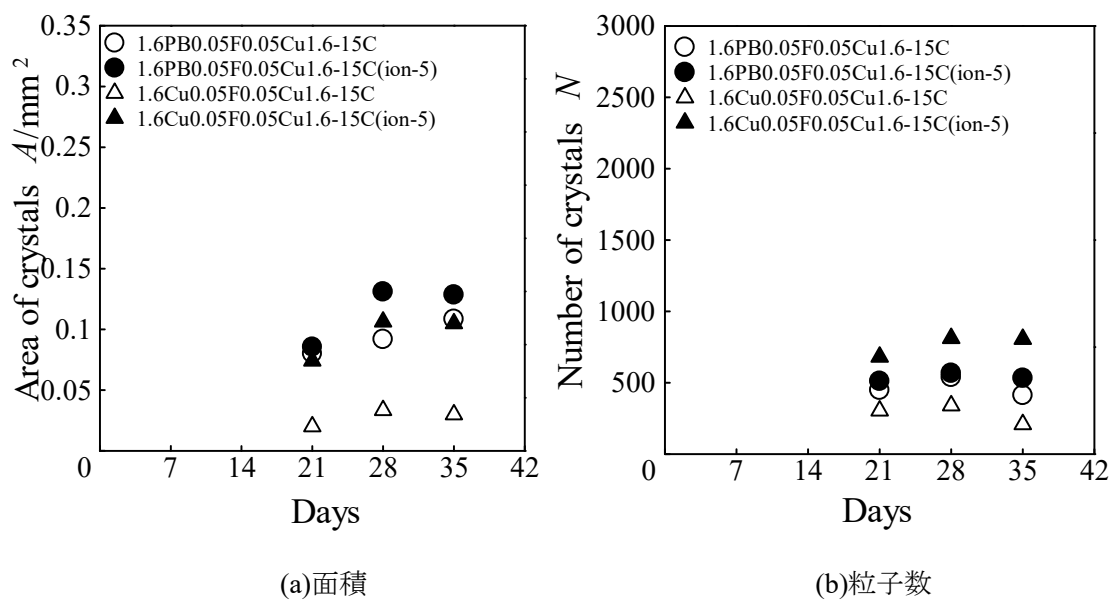


図 3.47 粒子面積および粒子数 (平均)

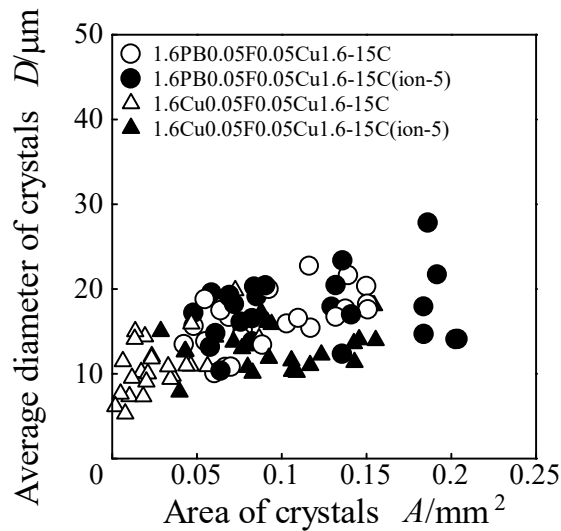


図 3.48 総面積と平均粒子直径

3.5 マスク板腐食による影響

3.5.1 実験条件

過去の研究で無酸素銅同士、試験片サイズ $15 \times 15 \text{ mm}^2$ の場合は基板をあらかじめ腐食させると MBD が阻害されることがわかっている⁽³⁷⁾。そこで、マスク板をあらかじめ腐食させた場合の MBD への影響について調べる。500mL の海水に 1 日間試験片を浸漬させ、微生物腐食を施したものをマスク板として使用した。マスク板りん青銅、基板無酸素銅と無酸素銅同士でフィルタ側の表面粗さを $Rz=0.05 \mu\text{m}$ にしたもので実験を行った。実験条件を表 3.6 に示す。

3.5.2 実験結果および考察

マスク板りん青銅の標準における試験後の試験片写真を図 3.49 に、マスク板腐食における試験後の試験片写真を図 3.50 に、無酸素銅同士の標準における試験後の試験片写真を図 3.51 に、マスク板腐食における試験後の試験片写真を図 3.52 に示す。図 3.49～3.52 より全て基板上に析出が確認され、基板に関してマスク板りん青銅の方が外周部の赤茶色の部分が少ないことより、マスク板りん青銅の方が腐食しにくいことがわかる。マスク板に関して、マスク板りん青銅、基板無酸素銅ともに腐食試験の方が白い膜が濃くなっていることから試験後でも腐食に差があることがわかる。その腐食の差が析出に影響していると考えられる。

図 3.53 に 1 回目の試験で測定した粒子面積と粒子数を示す。マスク板りん青銅、無酸素銅同士ともにマスク板を腐食させたものの方が析出が多くなっている。マスク板りん青銅のマスク板腐食の析出が一番多く、次いでマスク板りん青銅標準と無酸素銅同士マスク板腐食の析出量が同程度で多い。

図 3.54 に 2 回目の試験で測定した粒子面積と粒子数を示す。1 回目と同様にマスク板りん青銅，無酸素銅同士ともにマスク板を腐食させた方が析出が多い。今回，無酸素銅同士マスク板腐食は析出にばらつきがあるので判断しにくい，析出が多い順に，マスク板りん青銅マスク板腐食，無酸素銅同士マスク板腐食，マスク板りん青銅標準，無酸素銅同士標準となっている。

図 3.55 に 3 回目の試験で測定した粒子面積と粒子数を示す。今回も 1, 2 回目同様，マスク板りん青銅，無酸素銅同士ともにマスク板を腐食させた方が析出が多い。マスク板りん青銅マスク板腐食と無酸素銅同士マスク板腐食の析出が同程度で一番多くなっている。今回は，マスク板りん青銅標準の析出量が少なく，無酸素銅同士標準と同程度になっている。

図 3.56 に 4 回目の試験で測定した粒子面積と粒子数を示す。今回も 1~3 回目同様，マスク板りん青銅，無酸素銅同士ともにマスク板を腐食させた方が析出が多い。析出量の順としては，1 回目と同様，マスク板りん青銅のマスク板腐食の析出が一番多く，次いでマスク板りん青銅標準と無酸素銅同士マスク板腐食の析出量が同程度で多くなっている。

図 3.57 に 4 回分の試験の粒子面積と粒子数を示す。マスク板りん青銅，無酸素銅同士ともにマスク板を腐食させたものの方が多く析出している。

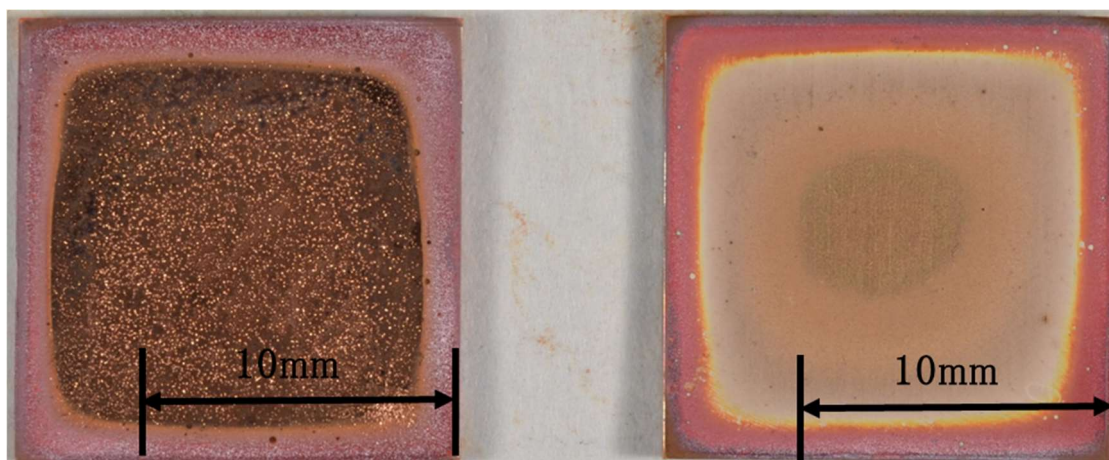
図 3.58 に 4 回分の試験における平均の粒子面積と粒子数を示す。マスク板りん青銅，無酸素銅同士ともにマスク板を腐食させたものの方が多く析出している。マスク板りん青銅マスク板腐食が一番多く析出し，次いで無酸素銅同士マスク板腐食，マスク板りん青銅標準，無酸素銅同士標準という順に析出が多くみられる。

図 3.59 に総面積と平均粒子直径の関係を示す。析出に関してはマスク板りん青銅，無酸素銅同士ともにマスク板を腐食させたものの方が多く，粒子直径には大きな差は見られない。

以上より，マスク板がりん青銅，基板が無酸素銅の場合も無酸素銅同士の場合も標準試験よりもマスク板を腐食させた試験の方が析出量が増加することがわかった。マスク板がりん青銅，基板が無酸素銅の標準と無酸素銅同士のマスク板腐食では無酸素銅同士のマスク板腐食の方が析出が多いことがわかった。よってマスク板を事前に腐食しておくこと MBD が促進されると考えられる。

表 3.6 マスク板腐食試験の試験条件

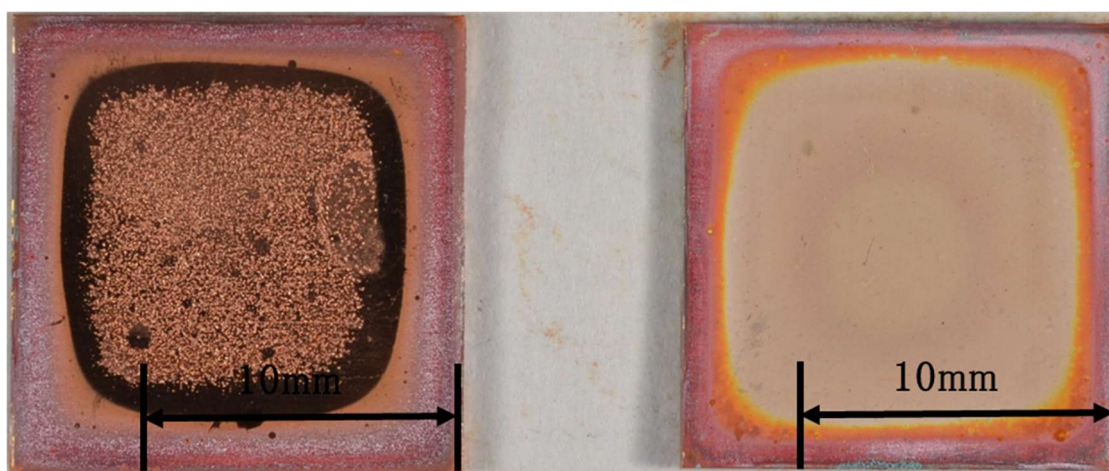
試験種別				フィルタ 処理条件			試験条件			
試験記号	試験 海水	試験 場所	マスク板 (海水側)	基板 (フィ ルタ側)	枚数	浸漬 温度	浸漬 期間	試験温 度	マスク板 腐食期間 の室温	試験 期間 (腐食 期間)
			マスク板 (フィルタ 側)	基板 (海水 側)						
1.6PB0.05F 0.05Cu1.6 -15C	有菌 海水	タグ ボッ クス 内	研磨面 $Rz=1.6$ μm	研磨面 $Rz=0.05$ μm	1 枚	25.1~ 28.2°C	5 日	22.8~ 28.2°C	—	3~5 週間 (1 日)
			研磨面 $Rz=0.05$ μm	研磨面 $Rz=1.6$ μm						
1.6PB(O)0.05 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	25.1~ 28.2°C	5 日	22.8~ 28.2°C	25.1~ 27.8°C	3~5 週間 (1 日)
			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 (1 日)
			研磨面 $Rz=0.05$ μm	研磨面 $Rz=1.6$ μm						
1.6Cu(O)0.05 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	25.1~ 28.2°C	5 日	22.8~ 28.2°C	25.1~ 27.8°C (25.1~ 27.8°C)	3~5 週間 (1 日)
			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
(マスク板りん青銅, 標準, 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
(マスク板りん青銅, マスク板腐食, 試験期間 35 日)

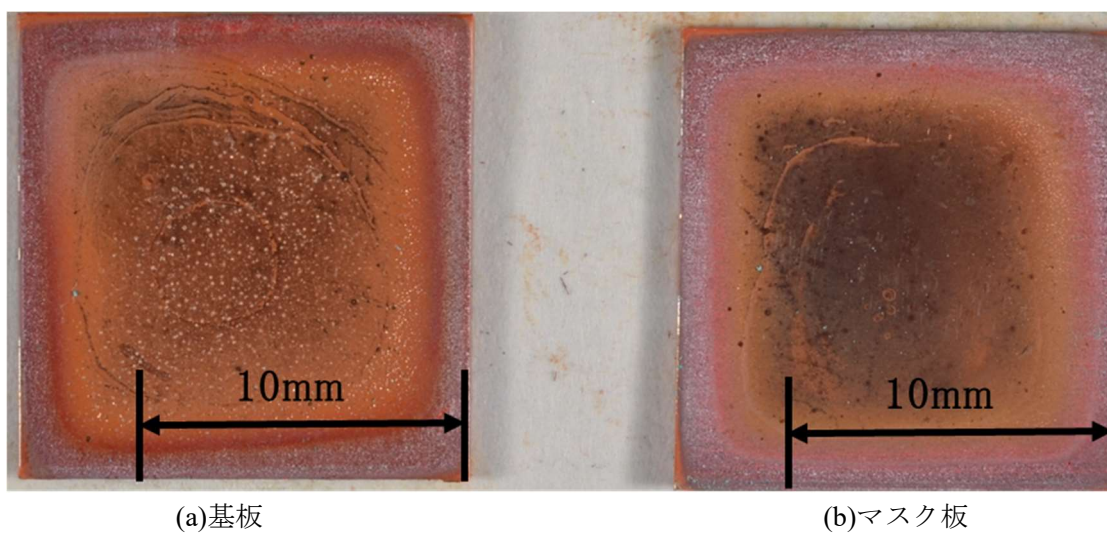


図 3.51 試験後の試験片写真
(無酸素銅同士，標準，試験期間 35 日)

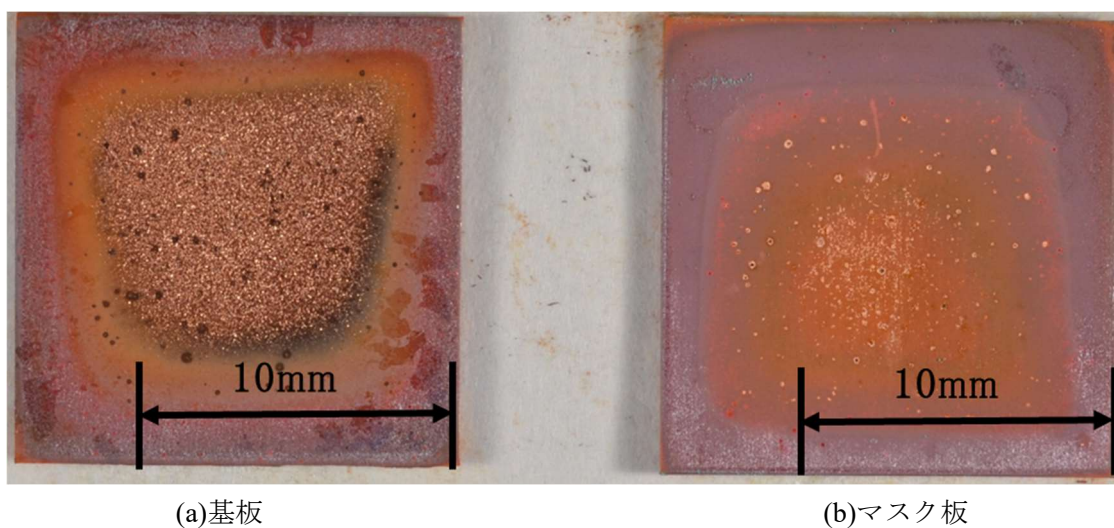


図 3.52 試験後の試験片写真
(無酸素銅同士，マスク板腐食，試験期間 35 日)

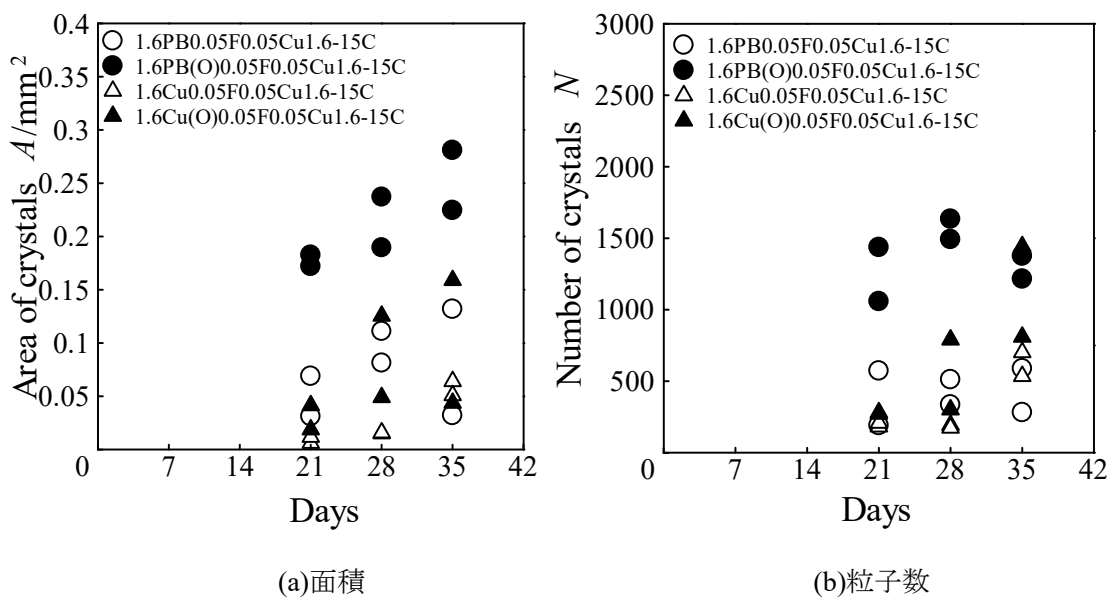


図 3.53 粒子面積および粒子数(1回目)

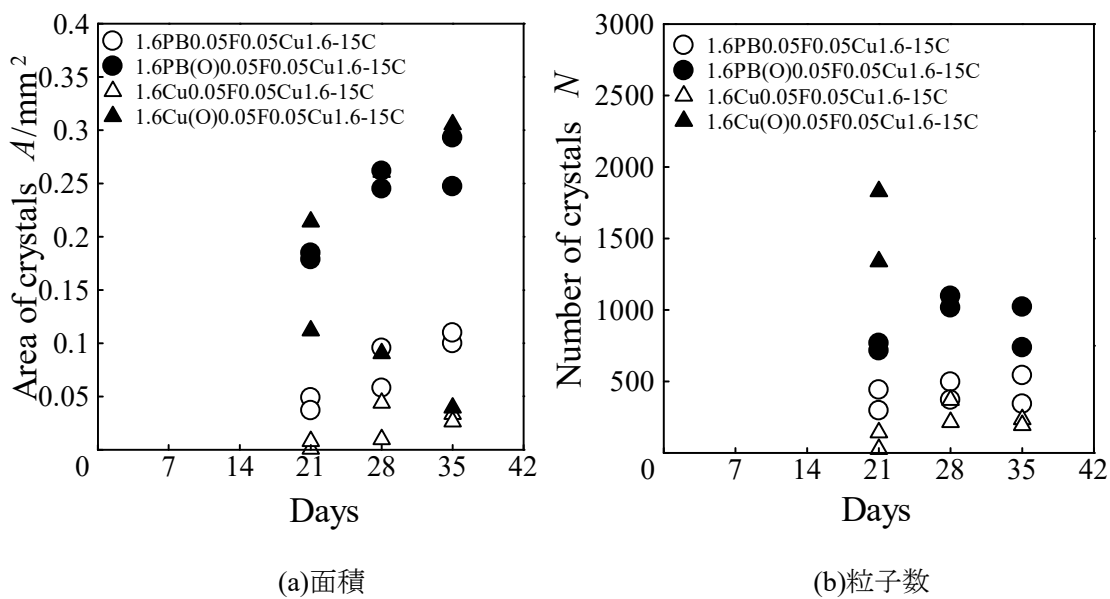
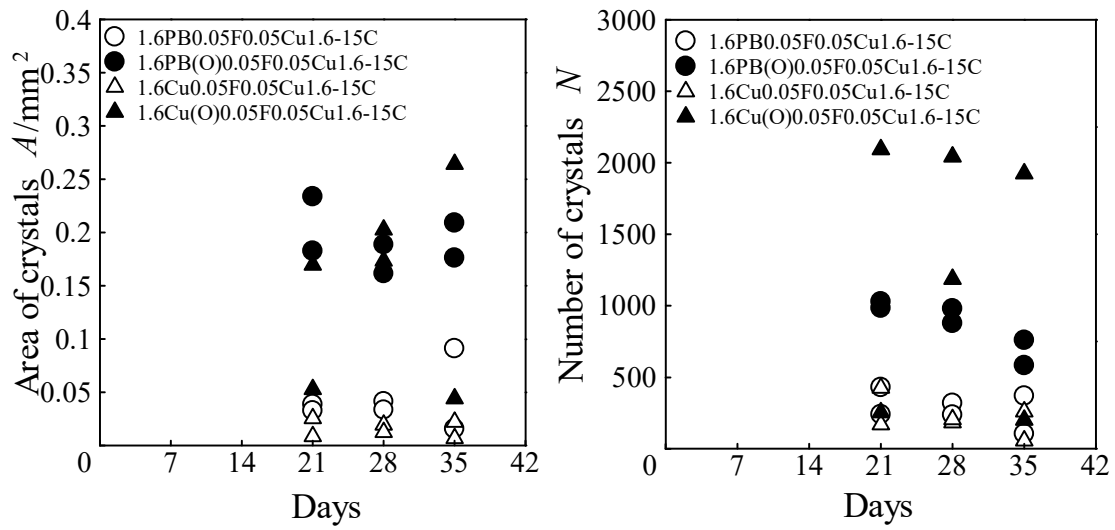


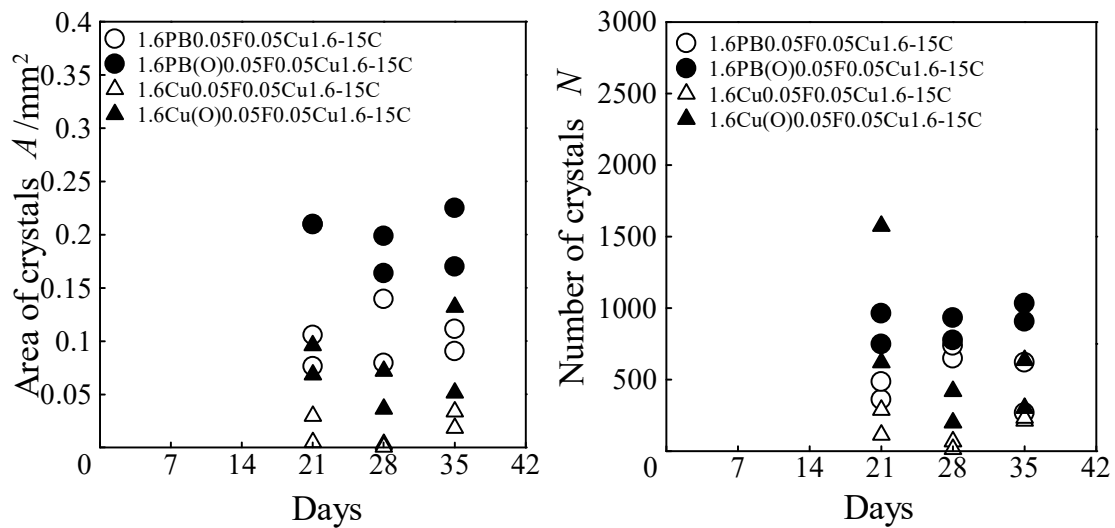
図 3.54 粒子面積および粒子数(2回目)



(a)面積

(b)粒子数

図 3.55 粒子面積および粒子数(3回目)



(a)面積

(b)粒子数

図 3.56 粒子面積および粒子数(4回目)

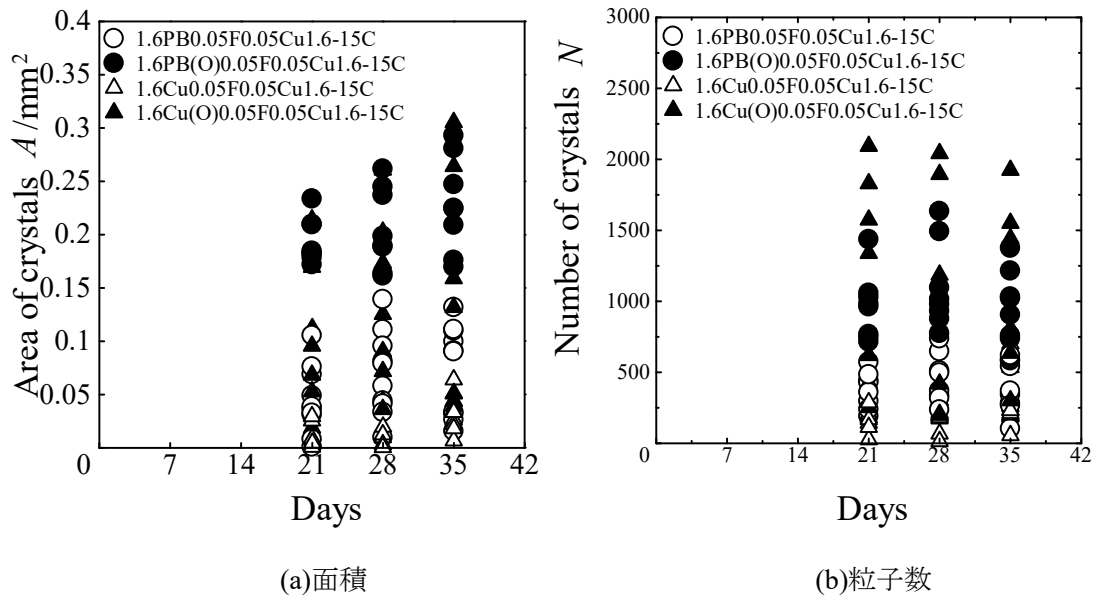


図 3.57 粒子面積および粒子数(まとめ)

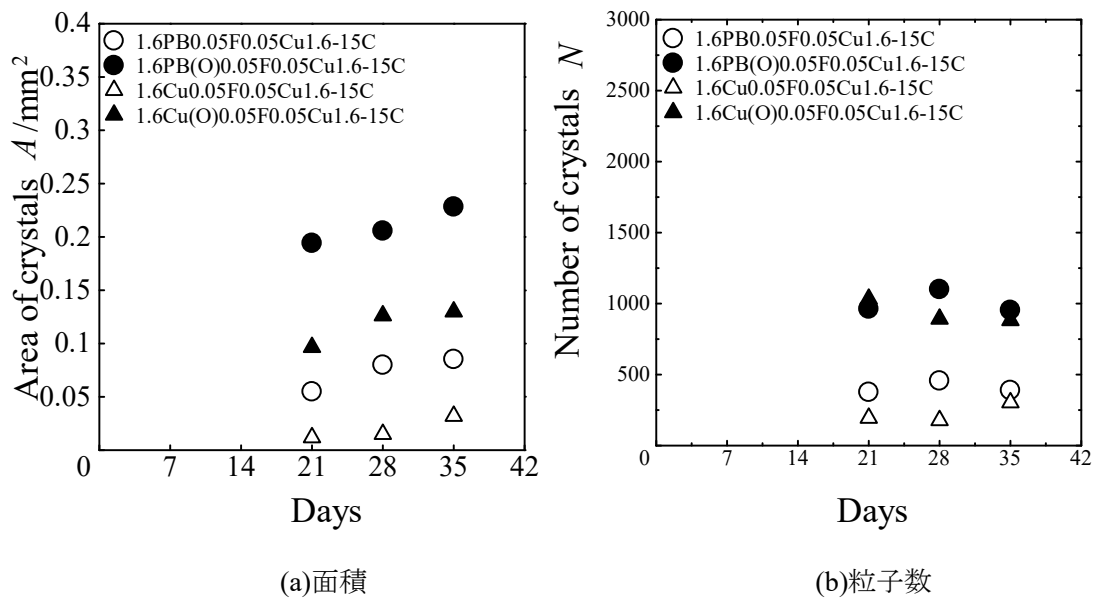


図 3.58 粒子面積および粒子数(平均)

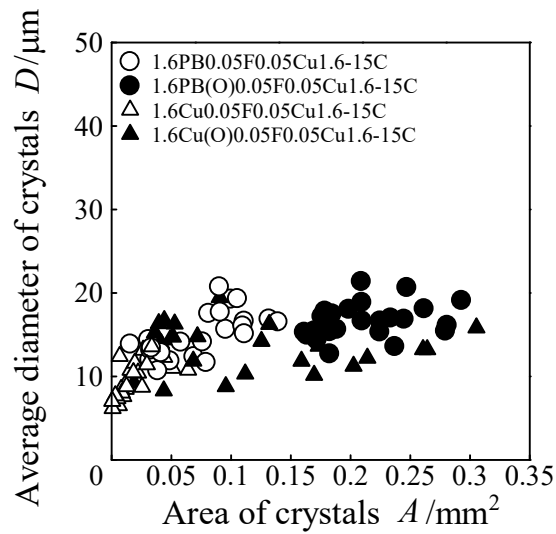


図 3.59 総面積と平均粒子直径

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 3.60～図 3.65 に示す．図 3.60 の結果では週を重ねるごとに pH が低くなったが，図 3.61 はほとんどの条件で高くなっていく傾向がみられる．また，図 3.62 の無酸素銅(ion-3)の条件の 4 週目で一つ大きく減少しているのがみられたが，原因はよくわからない．それ以外は全体的に初期値から大きな変化はない．

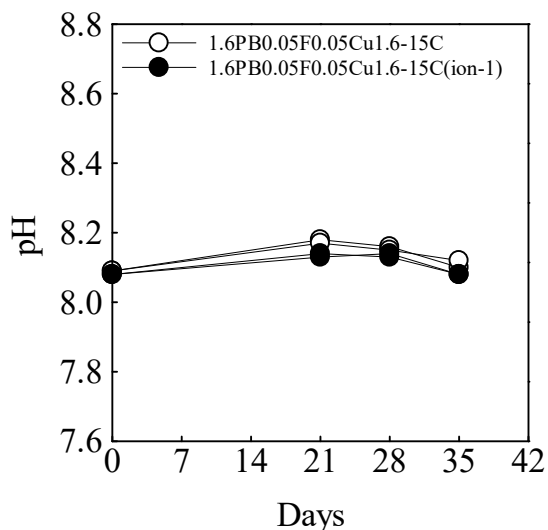


図 3.60 pH 測定結果 (ion-1)

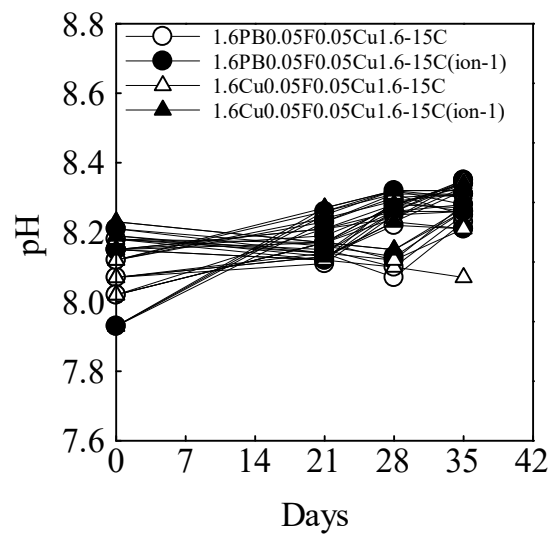


図 3.61 pH 測定結果 (ion-1)

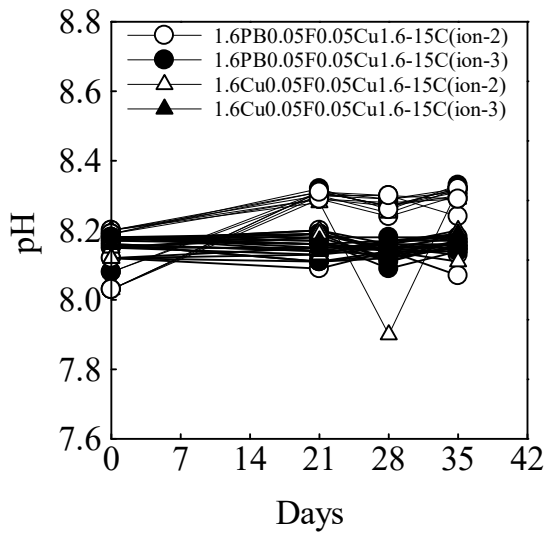


図 3.62 pH 測定結果 (ion-2, ion-3)

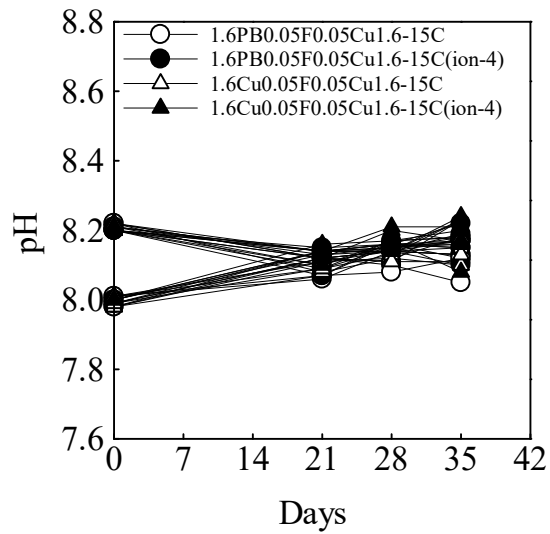


図 3.63 pH 測定結果 (ion-4)

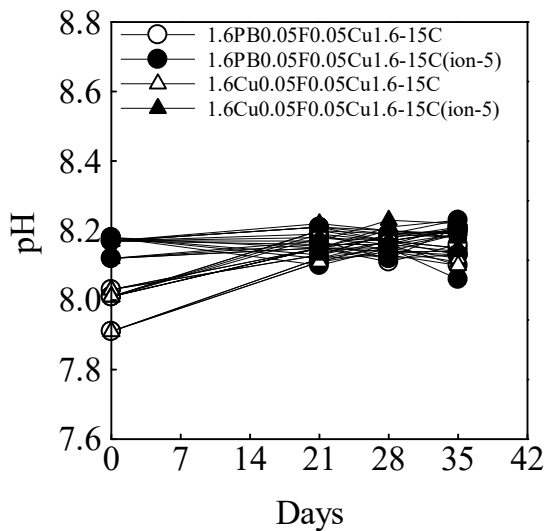


図 3.64 pH 測定結果 (ion-5)

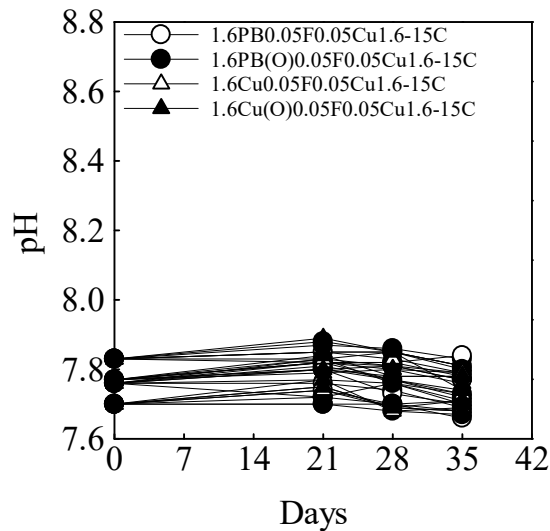


図 3.65 pH 測定結果 (マスク板腐食)

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 3.66～図 3.71 に DO の測定結果を示す。すべての条件において 3～5 週目で大きな変化は無く、ほとんど一定である。過去の結果からも銅イオン濃度を上げると初期値の溶存酸素濃度が下がることがわかっている。これは、銅板を浸漬させることによって銅イオンを上げているが、銅板が酸化するときに酸素が用いられるため溶存酸素濃度が下がると考えられる。

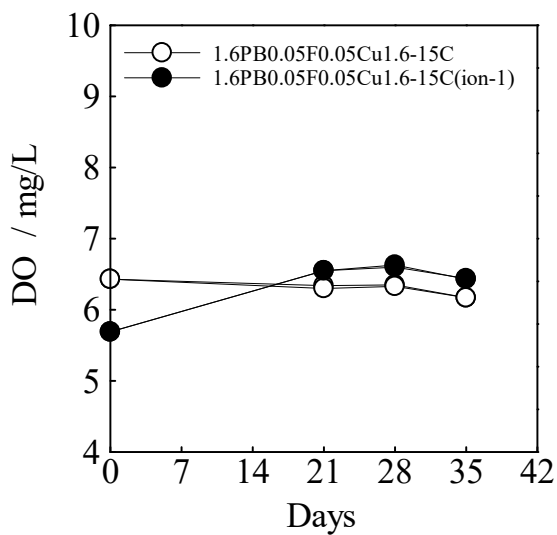


图 3.66 溶存酸素濃度測定結果
(ion-1)

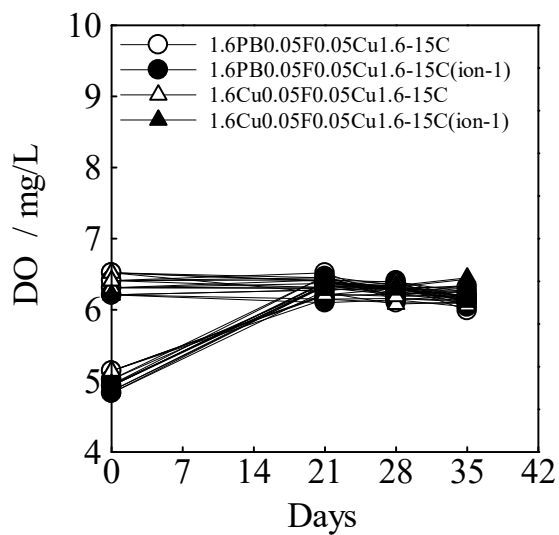


图 3.67 溶存酸素濃度測定結果
(ion-1)

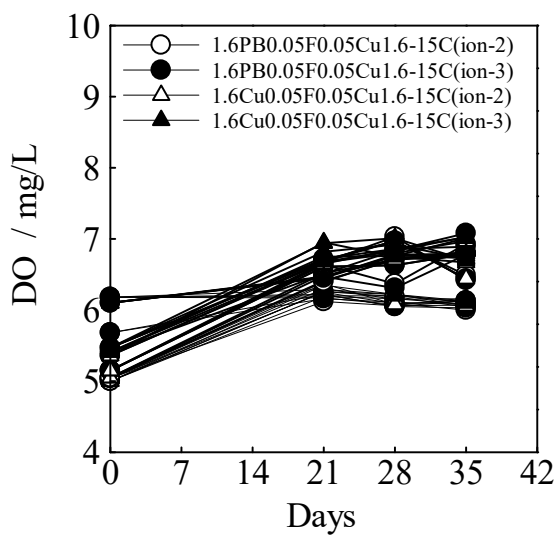


图 3.68 溶存酸素濃度測定結果
(ion-2, ion-3)

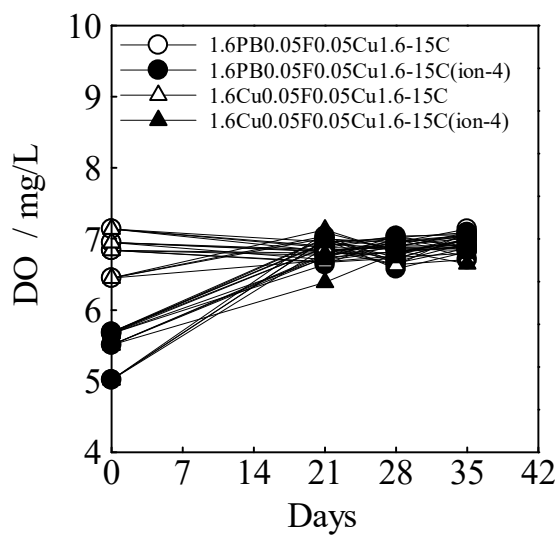


图 3.69 溶存酸素濃度測定結果
(ion-4)

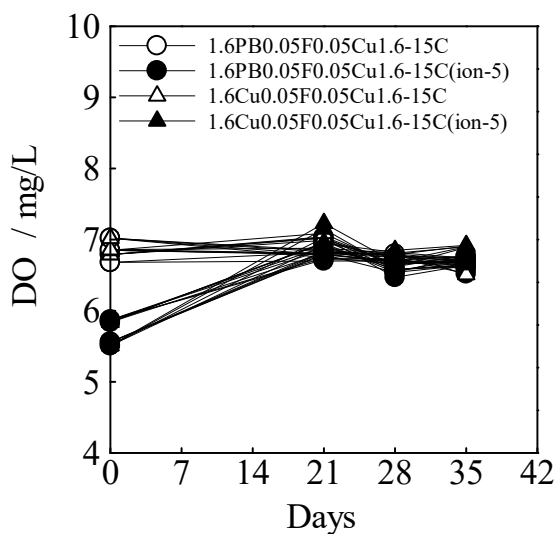


図 3.70 溶存酸素濃度測定結果
(ion-5)

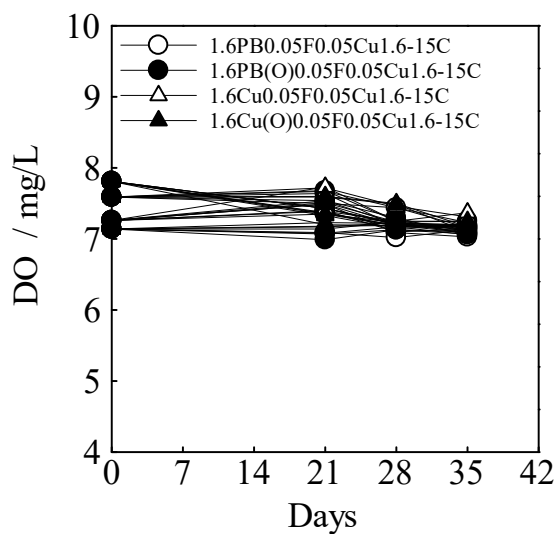


図 3.71 溶存酸素濃度測定結果
(マスク板腐食)

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 3.72～図 3.77 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、銅イオン濃度は標準、高濃度ともに 2mg/L のときや 0mg/L のときもあるが大きな変化はあまりなく 3～5 週とも 1mg/L 付近であった。

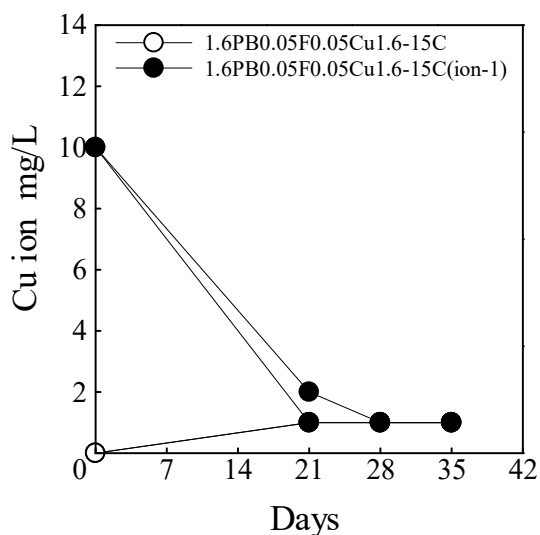


図 3.72 銅イオン濃度測定結果
(ion-1)

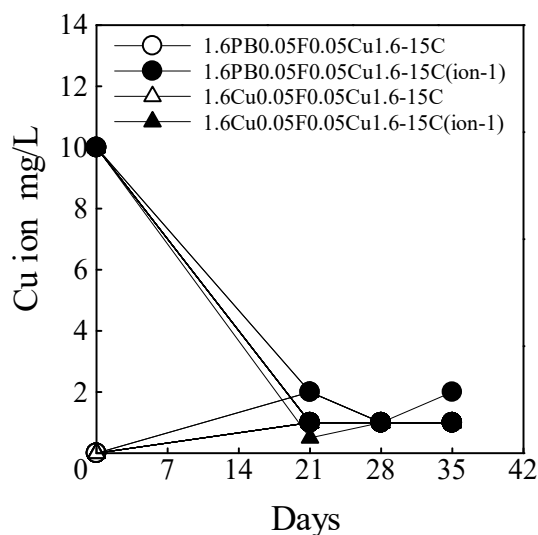


図 3.73 銅イオン濃度測定結果
(ion-1)

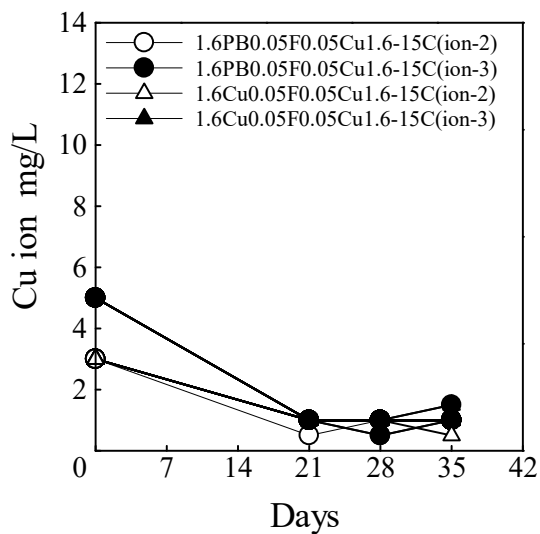


図 3.74 銅イオン濃度測定結果
(ion-2, ion-3)

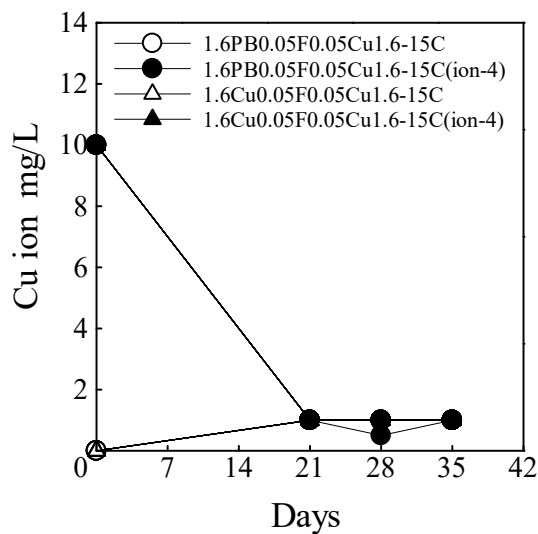


図 3.75 銅イオン濃度測定結果
(ion-4)

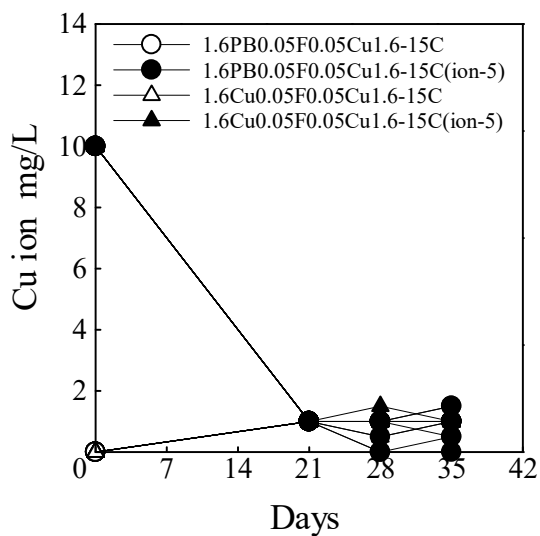


図 3.76 銅イオン濃度測定結果
(ion-5)

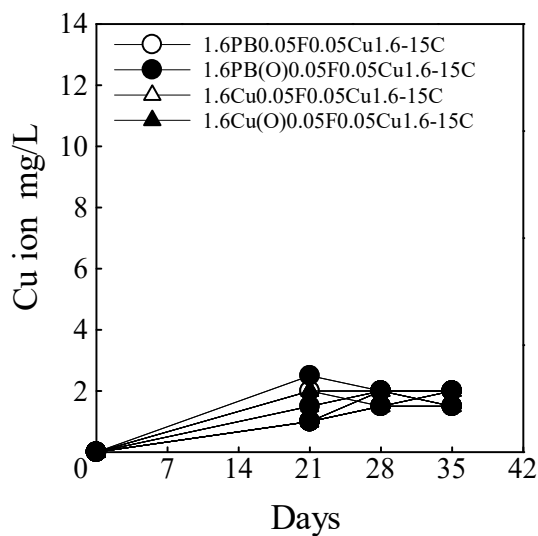


図 3.77 銅イオン濃度測定結果
(マスク板腐食)

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 3.78, 図 3.79 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。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。条件による違いは見られなかった。

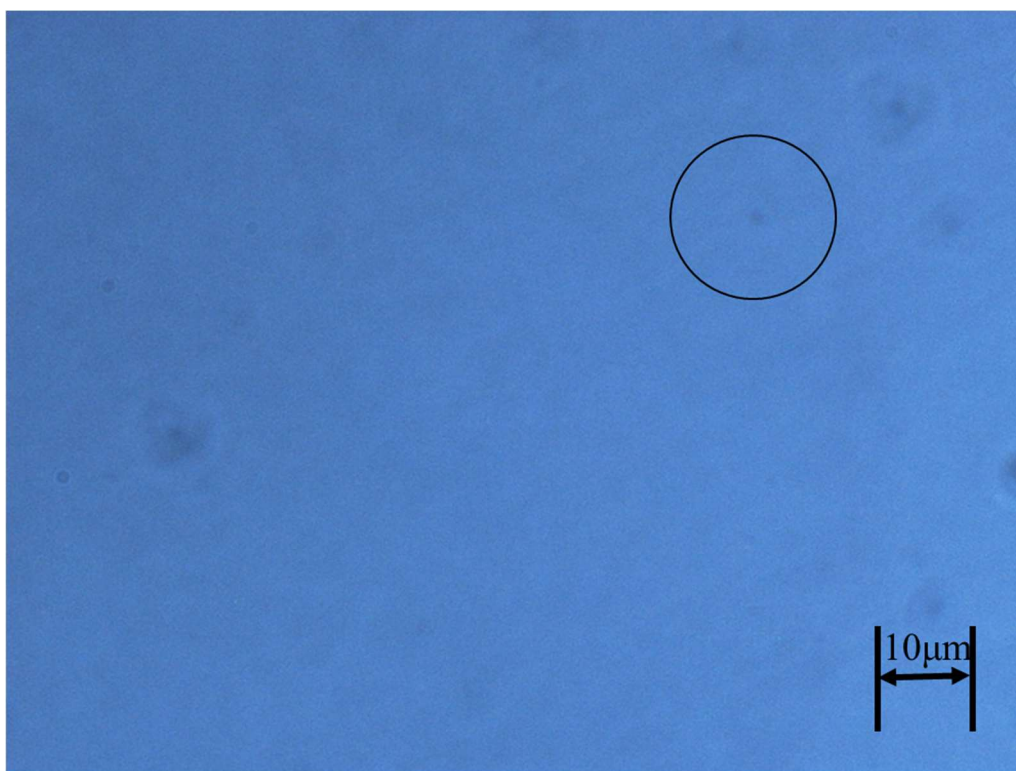


図 3.78 試験前海水で観察された球菌

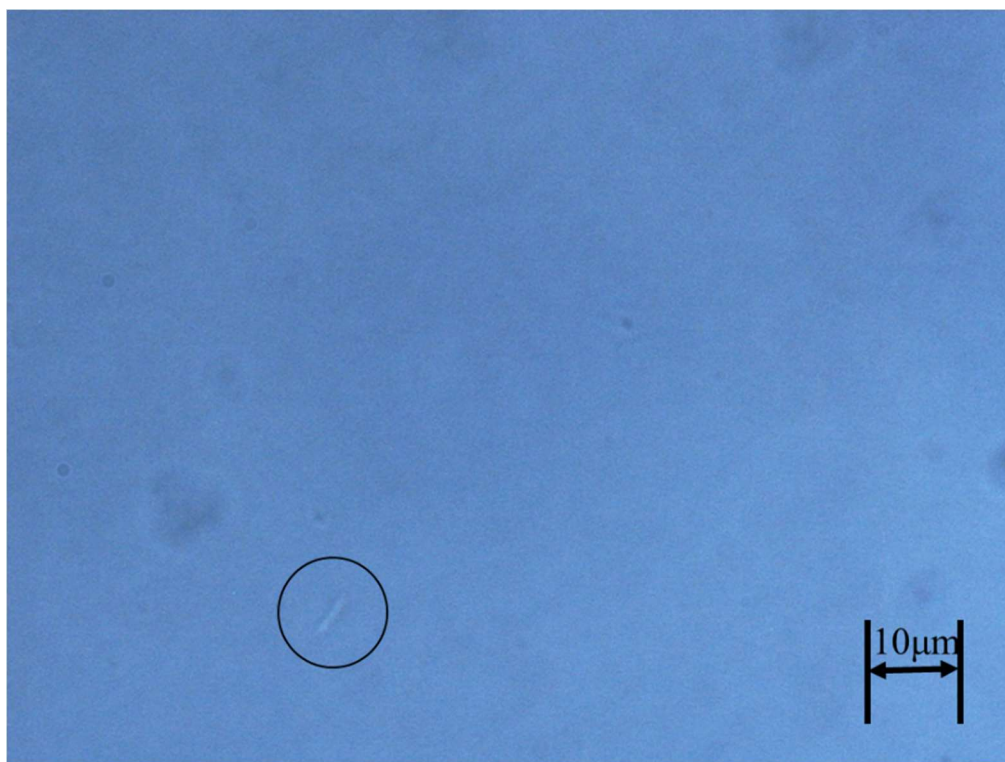


図 3.79 試験後海水で観察された桿菌

(銅イオン濃度の影響 (10 枚 2 日間), 2 回目, 無酸素銅同士, ion-1, 5 週目)

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 3.80, 図 3.81, 図 3.82, 図 3.83 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。条件による違いは見られなかった。

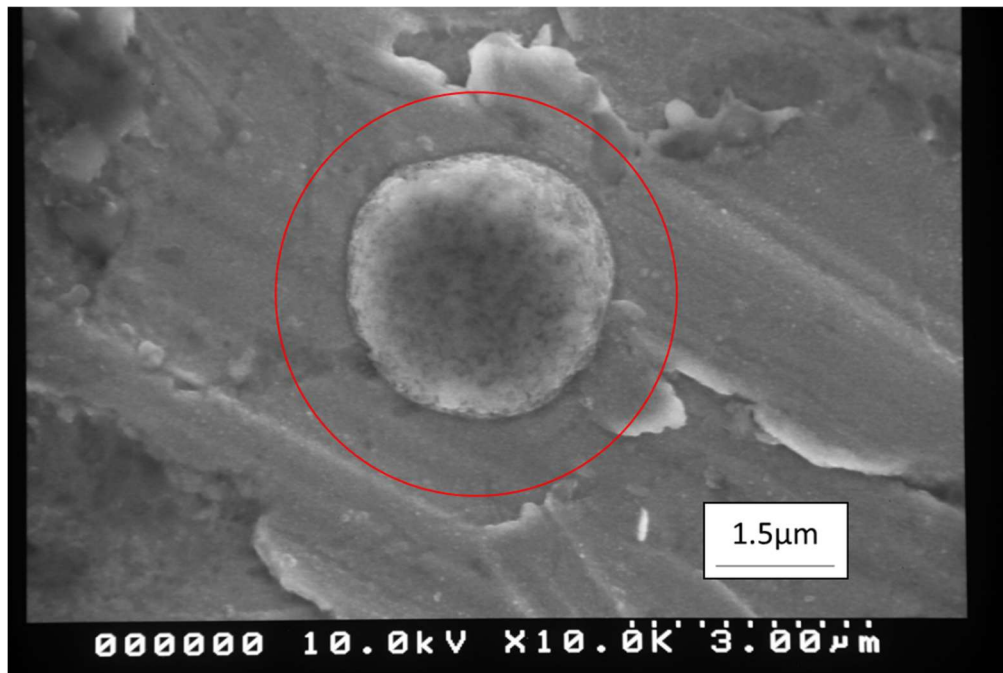


図 3.80 試験前海水で確認された球菌



図 3.81 試験後海水でみられた微生物
(銅イオン濃度の影響 (10 枚 1 日間, 3 枚 2 日間), 2 回目, 無酸素銅同士, ion-3, 5 週目)



図 3.82 試験後海水でみられた微生物
(銅イオン濃度の影響 (8 枚 2 日間), 2 回目, 無酸素銅同士, ion-5, 4 週目)

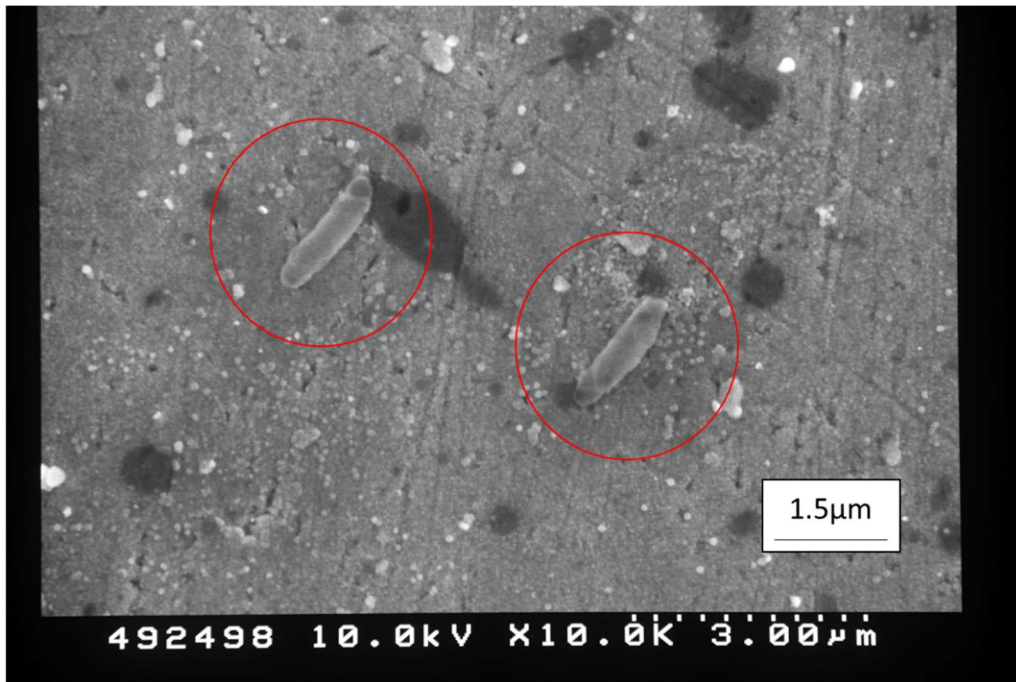


図 3.83 試験後海水でみられた微生物
(マスク板腐食による影響, 2 回目, 無酸素銅同士, 標準, 5 週目)

最後に本研究で得られた結果を表 3.7 に示す.

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
無酸素銅高濃度(8枚5日間)	1.6Cu0.05F 0.05Cu1.6-15C(ion-5)	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(ion-5)	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(ion-5)	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~ 26.7°C	3~5 週間	基板	3週目
	1.6Cu0.05F 0.05Cu1.6-15C(ion-5)	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~ 26.5°C	5日	22.1~ 26.8°C	3~5 週間	基板	3週目
マスク板りん青銅高濃度(8枚5日間)	1.6Pb0.05F 0.05Cu1.6-15C(ion-5)	C5191P-H 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
	1.6Pb0.05F 0.05Cu1.6-15C(ion-5)	C5191P-H 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
	1.6Pb0.05F 0.05Cu1.6-15C(ion-5)	C5191P-H 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
	1.6Pb0.05F 0.05Cu1.6-15C(ion-5)	C5191P-H 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~ 26.5°C	5日	22.1~ 26.8°C	3~5 週間	基板	3週目

試験名	試験記号	マスク板	基板	試験片条件	試験水	フィルタ浸漬			試験条件 (微生物腐食)		結果	
						枚数	温度	日数	温度	日数	析出箇所	析出開始日
マスク板りん青銅(マスク板腐食)	1.6Pb(O)0.05F 0.05Cu1.6-15C	C5191P-H 研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm ²	有菌海水 (2019年採取)	1	25.2~ 26.6°C	5日	22.8~ 28.2°C (25.1~ 26.4°C)	3~5 週間 (1日)	基板	3週目
	1.6Pb(O)0.05F 0.05Cu1.6-15C	C5191P-H 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 (25.2~ 27.8°C)	3~5 週間 (1日)	基板	3週目
	1.6Pb(O)0.05F 0.05Cu1.6-15C	C5191P-H 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 (26.8~ 27°C)	3~5 週間 (1日)	基板	3週目
	1.6Pb(O)0.05F 0.05Cu1.6-15C	C5191P-H 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 (26.5~ 27°C)	3~5 週間 (1日)	基板	3週目
無酸素銅同士 (マスク板腐食)	1.6Cu(O)0.05F 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	25.2~ 26.6°C	5日	22.8~ 28.2°C (25.1~ 26.4°C)	3~5 週間 (1日)	基板	3週目
	1.6Cu(O)0.05F 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 (25.2~ 27.8°C)	3~5 週間 (1日)	基板	3週目
	1.6Cu(O)0.05F 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 (26.8~ 27°C)	3~5 週間 (1日)	基板	3週目
	1.6Cu(O)0.05F 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 (26.5~ 27°C)	3~5 週間 (1日)	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、海水の銅イオン濃度の影響とマスク板を腐食させた場合の影響について調べた。さらに、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) 標準海水と ion-1（10 枚 2 日間、銅イオン濃度 10mg/L 以上）の実験において、ばらつきが大きく、マスク板がりん青銅、基板が無酸素銅と無酸素銅同士ともに銅イオン濃度による影響は見られなかった。
- (2) ion-2（10 枚 1 日間、銅イオン濃度 3mg/L）、ion-3（3 枚 2 日間、銅イオン濃度 5mg/L）の実験において、マスク板がりん青銅、基板が無酸素銅の場合は、はっきりとした違いが見られなかったが、無酸素銅同士の場合は銅イオン濃度が高い ion-3 の析出が多く見られた。
- (3) 標準海水と ion-4（10 枚 5 日間、銅イオン濃度 10mg/L 以上）の実験において、マスク板がりん青銅、基板が無酸素銅は銅イオン濃度による影響は見られなかったが、無酸素銅同士では銅イオン高濃度の方の析出が多く見られた。
- (4) 標準海水と ion-5（8 枚 5 日間、銅イオン濃度 10mg/L 以上）の実験では、マスク板がりん青銅、基板が無酸素銅は銅イオン濃度による影響は見られなかったが、無酸素銅同士は銅イオン高濃度の方の析出が多く見られた。
- (5) 銅イオン濃度を変更した実験を行った結果、無酸素銅同士は銅イオン濃度が高い方が析出が増えるが、マスク板がりん青銅、基板が無酸素銅は銅イオンによる影響がほとんどないことがわかった。本研究の範囲では、無酸素銅同士よりもマスク板をりん青銅、基板を無酸素銅にした方が MBD が促進される。
- (6) マスク板を腐食させた実験を行った結果、マスク板がりん青銅、基板が無酸素銅と無酸素銅同士ともにマスク板を腐食させたものの方が析出が多く見られた。析出が多い順に、マスク板がりん青銅、基板が無酸素銅のマスク板腐食、無酸素銅同士のマスク板腐食、マスク板がりん青銅、基板が無酸素銅の標準、無酸素銅同士の標準となった。マスク板を事前に腐食させておくことで MBD が促進されることがわかった。
- (7) pH、溶存酸素濃度 DO、銅イオン濃度は試験中の大きな変化はなく、安定した値を取っていた。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。
- (8) 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) 越崎健司, 小林英樹: 銅の枯渇リスクに対する対策の方向性検討, 第6回日本 LCA 学会研究発表会講演要旨集, p.148, (2011).
- (2) 熊田誠, 川角哲也, 小渕茂寿, 宇野義幸, 前田秀治, 幸英昭: 微生物腐食を応用した金属の微細加工に関する研究, 材料と環境, Vol. 50, 9号, p.418-423, (2001).
- (3) 笹木圭子: 微生物による硫化鉱物の浸出反応における不動態化層の特性化, 分析化学, Vol. 60, 12号, p.911-919, (2011).
- (4) 王京, 國頭恭, 佐藤強, 朴虎東: 22-43 銅添加した森林土壌における銅形態の経時変化と土壌微生物への影響(22. 環境保全), 日本土壌肥料学会講演要旨集, 第57集, p.164, (2011).
- (5) 岡見吉郎: 生物活性物質を生産する海洋微生物, 日本農芸化学会誌, 65巻, 9号, p.17-25, (1991).
- (6) 宮野泰征, 四方真治, 小澤正義, スリー・クマリ, 菊地靖志: 微生物の生化学反応を応用した材料微細加工プロセスに関する研究 第1報(銅の微生物誘起腐食の加工への応用), 鐵と鋼, 92巻, 4号, p.42-47, (2006).
- (7) 光延聖: 鉱物を溶かす微生物とその化学的メカニズム(レーダー), 化学と教育, 64巻, 3号, p.114-115, (2016).
- (8) 松本和也, 田崎和江: 微生物を用いた重金属固定に関する基礎的実験-神岡鉱山休廃坑の水質浄化をめざして-, 日本地質学会学術大会講演要旨, 第105年学術大会(98松本), p.261, (2006).
- (9) 小西康裕, 横田勝, 栢原美佐子, 萩崇: 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ナノ粒子触媒の創製, 粉体および粉末冶金, 64巻, 5号, p.222-229, (2017).
- (10) 天谷尚: 金属材料表面への微生物の付着と微生物腐食(MIC), 高温学会誌, 35巻, 3号, p.111-117, (2009).
- (11) Marchenko, O, Demchenko, V, Pshinko, G: Bioremediation of heavy metals from sewage sludge with recirculation of the liquid phase: A mass balance model, CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL, Vol.350, p.429-435, (2018).
- (12) Nguyen, V.K, Ha, M.G, Shi, S, Seo, M, Jang, J, Jo, S, Kim, D, Lee, S, Jung, Y, Kan, P, Shin, C, Ahn, Y: Electrochemical effect on bioleaching of arsenic and manganese from tungsten mine wastes using Acidithiobacillus spp, JOURNAL OF ENVIRONMENTAL MANAGEMENT, No.223, p.852-859, (2018).
- (13) Zhang, Y.P, Li, G.Q, Wen, J, Xu, Y.G, Sun, J, Ning, X.A, Lu, X.W, Wang, Y.J, Yang, Z.Y, Yuan, Y: Electrochemical and microbial community responses of electrochemically active biofilms to copper ions in bioelectrochemical systems, CHEMOSPHERE, No.196, p.377-385, (2018).

- (14) Kannan Badri Narayanan, Natarajan Sakthivel : Biological synthesis of metal nanoparticles by microbes , *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol.156, p.1-13, (2010).
- (15) 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).
- (16) 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).
- (17) 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).
- (18) 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).
- (19) 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).
- (20) 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).
- (21) 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).
- (22) 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).
- (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, (2018).
- (24) 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).
- (25) 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).
- (26) 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).
- (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.36-37, (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.37-39, (2014).
- (29) 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).
- (30) 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).
- (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 : *Marin 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) 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).
- (36) 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.32-43, (2017).
- (37) 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, p.80-82, (2010).

謝辞

本研究の終わりにあたり、終始懇切丁寧なる御指導を賜った松井正仁准教授、中村裕一准教授、中西栄徳准教授ならびに村井健一技術専門員に深く感謝いたします。いたらず、度々ご迷惑ばかりかけてしまった私を何度も適切な助言で最後まで指導していただいたことは感謝してもしきれません。そして、実験に際して惜しめない御指示、御協力をいただいた靫山夏奈氏、佐藤凌一氏、向井悠真氏、井爪柁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。