

令和4年度修士論文

# 海洋微生物機能を用いた微細銅粒子析出作用

指導教員 松井 正仁 准教授

令和4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

向井 悠真

## 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	22
2.2.1	供試材	22
2.2.2	試験片	26
2.3	試験海水	27
2.4	試験方法	29
2.4.1	設置方法	30
2.4.2	試験装置	30
2.4.3	試験記号	31
2.4.4	研磨方法	32
2.4.5	試験手順	32
2.4.5.1	標準試験	32
2.4.5.2	真鍮と無酸素銅の組み合わせ試験	33
2.4.5.3	アルミニウムと無酸素銅の組み合わせ試験	33
2.4.5.4	フィルタ側表面粗さの影響	33
2.5	滅菌方法	33
2.5.1	滅菌装置	33
2.5.2	滅菌手順	35
2.6	析出粒子評価法	40
2.6.1	真鍮に析出した場合の 2 値化手順	41
2.6.2	アルミニウムに析出した場合の 2 値化手順	43
第 3 章	実験結果および考察	46
3.1	マスク板が真鍮，基板が無酸素銅の試験	46
3.1.1	実験条件	46
3.1.2	実験結果および考察	46
3.2	アルミニウムと無酸素銅の組み合わせ試験	54
3.2.1	基板がアルミニウムの場合	54
3.2.1.1	実験条件	54
3.2.1.2	実験結果および考察	54
3.2.2	マスク板がアルミニウムの場合	66



3.2.2.1	実験条件	66
3.2.2.2	実験結果および考察	66
3.3	フィルタ側表面粗さの影響	77
3.3.1	マスク板が無酸素銅，基板がアルミニウムの場合	77
3.3.1.1	実験条件	77
3.3.1.2	実験結果および考察	77
3.3.2	マスク板がアルミニウム，基板が無酸素銅の場合	86
3.3.2.1	実験条件	86
3.3.2.2	実験結果および考察	86
3.4	pH および溶存酸素濃度，銅イオン濃度の測定	93
3.4.1	pH の測定結果	93
3.4.2	溶存酸素濃度の測定結果	95
3.4.3	銅イオン濃度の測定結果	97
3.5	微生物の観察	99
3.5.1	生物顕微鏡による観察結果	99
3.5.2	SEM による観察結果	102
第 4 章	結論	109
参考文献		111
謝辞		113

## 第1章 緒論

これまでの人類史上で枯渇した鉱物資源はなかった。数千年もの間利用してきた鉄や銅、錫、金といった金属も、これまで人類は消費する以上の量を発見し採取し続けてきた。しかしながら地球に存在する鉱物資源の量は有限であることに変わりはなく、中でも地殻存在度が 0.1%以下の金属に分類されるベースメタル（銅、鉛、亜鉛、錫）は地球上での存在量が希薄であるにもかかわらず数千年の間採掘され続け、現在も大量消費が続いているため枯渇の危険性が高い金属であると考えられる<sup>(1)</sup>。また、低炭素社会に向けて将来的に電気自動車、風力発電やスマートグリッドが普及することによる銅需要の増加が挙げられる。例えば、1 台の電気自動車には従来のガソリン自動車の約 6 倍、ハイブリッド自動車でも約 2 倍の銅が使われる<sup>(2)</sup>。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。微生物には生体起源材料の生成、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。

微生物処理に関する近年の国内における研究例としては、保倉<sup>(3)</sup>による単細胞藻類を利用した有用メタルの回収に関する研究、熊田ら<sup>(4)</sup>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<sup>(5)</sup>による好熱性鉄酸化古細菌によるヒ素含有銅鉱物からの銅のバイオリーチングに関する研究、中村ら<sup>(6)</sup>による硫酸化細菌を用いたバクテリアリーチングによるし尿汚泥焼却灰からのリンの溶出に関する研究、三木ら<sup>(7)</sup>による鉄酸化細菌を用いたスラリー型反応層によって製鉄所のめっき工程で発生する排水から鉄を回収する研究などがある。また、近年の海外における研究例として、Kannan Badri Narayanan ら<sup>(8)</sup>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、Shruti Vyas ら<sup>(9)</sup>による大腸菌を用いた使用済み触媒からの重金属の抽出に関する研究、Jirong Lan ら<sup>(10)</sup>による微生物を用いた電解マンガンスラグからのマンガンの抽出及びそのメカニズムに関する研究、Mohammad Meshkini ら<sup>(11)</sup>による微生物作用を用いた低品位ラテライトニッケル鉱石からのニッケルの抽出に関する研究などがある。

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<sup>(12)</sup>によって発見されたもので、微生物酸化処理を行った無酸素銅板の基板の酸化被膜上に、銅結晶が析出する現象である。その後、堀場<sup>(13)</sup>によって基板の酸化および MBD 試験に最適な温度条件が確立され、さらに MBD によって析出した結晶が純銅の結晶体であることが確認された。福島<sup>(14)</sup>はこれ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確認し、無酸素銅同士以外にりん青銅同士でも析出が得られること、さらに無酸素銅とりん青銅または真鍮を組み合わせた場合にも析出が得られることを確認した。また、深見<sup>(15)</sup>は無酸素銅の基板、マスク板のフィルタ側の表面粗さを変化させた実験を行い、表面粗さが小さいほど析出量が増加することを見出した。野口<sup>(16)</sup>は試験片のクランプ法

について検討し、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、クランプ力がMBDに影響することを発見し、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。さらに、下前<sup>(17)</sup>は海水側の表面粗さはMBDにあまり影響を及ぼさず、フィルタ側の表面粗さが大きく影響を及ぼすことを発見した。北原<sup>(18)</sup>は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、MBDに関して明確な差は見られないことを確認した。また、富川<sup>(19)</sup>は海水の銅イオン濃度を上げると無酸素銅同士の試験においては析出量が増加すること、マスク板を事前に腐食させるとMBDが促進されることを発見した。佐藤<sup>(20)</sup>は、無酸素銅と真鍮を組み合わせると真鍮側に、無酸素銅とりん青銅を組み合わせると無酸素銅側に析出すること、真鍮と無酸素銅またはりん青銅を組み合わせるとMBDが促進されることを発見した。

これまでの研究結果より、マスク板りん青銅、基板無酸素銅の組み合わせ滅菌試験では有菌試験よりも多くの析出が確認される場合があること、また組み合わせる金属板に含まれる銅イオン濃度の差が大きいほどMBDが促進される傾向にあることがわかった。そこで本研究では、マスク板りん青銅、基板無酸素銅の組み合わせのマスク板側を真鍮に変えても同様の事象が起こるか確認すると共に、銅イオンを含まないアルミニウムを無酸素銅と組み合わせる金属板の銅イオン濃度の差が及ぼすMBDへの影響を検討した。この際、比較のために無酸素銅同士の試験も行い、同条件の滅菌試験も同時に行った。また、アルミニウムと無酸素銅の組み合わせではフィルタ側表面粗さの比較も行った。それらの試験の析出の有無の確認、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

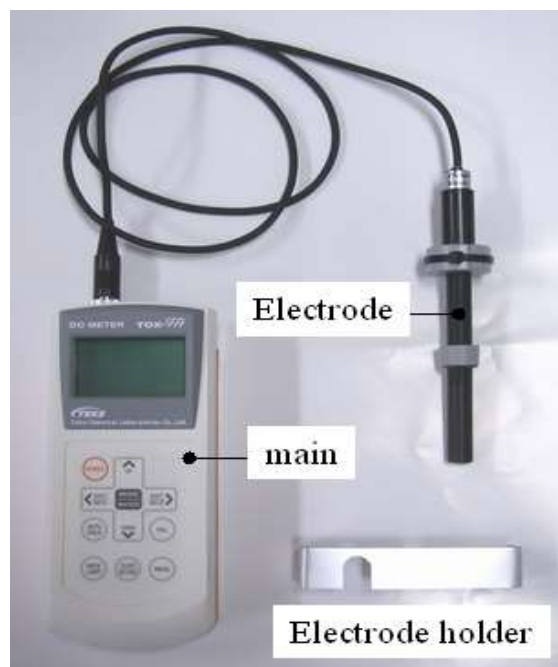


図 2.4 溶存酸素メータの外観写真



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，生物資源学部棟 5 階），図 2.13 に示す走査型電子顕微鏡 SEM（日立製 S-4300，医学部棟 1 階）を使用した。



図 2.6 生物顕微鏡の外観写真





図 2.7 金属顕微鏡の外観写真

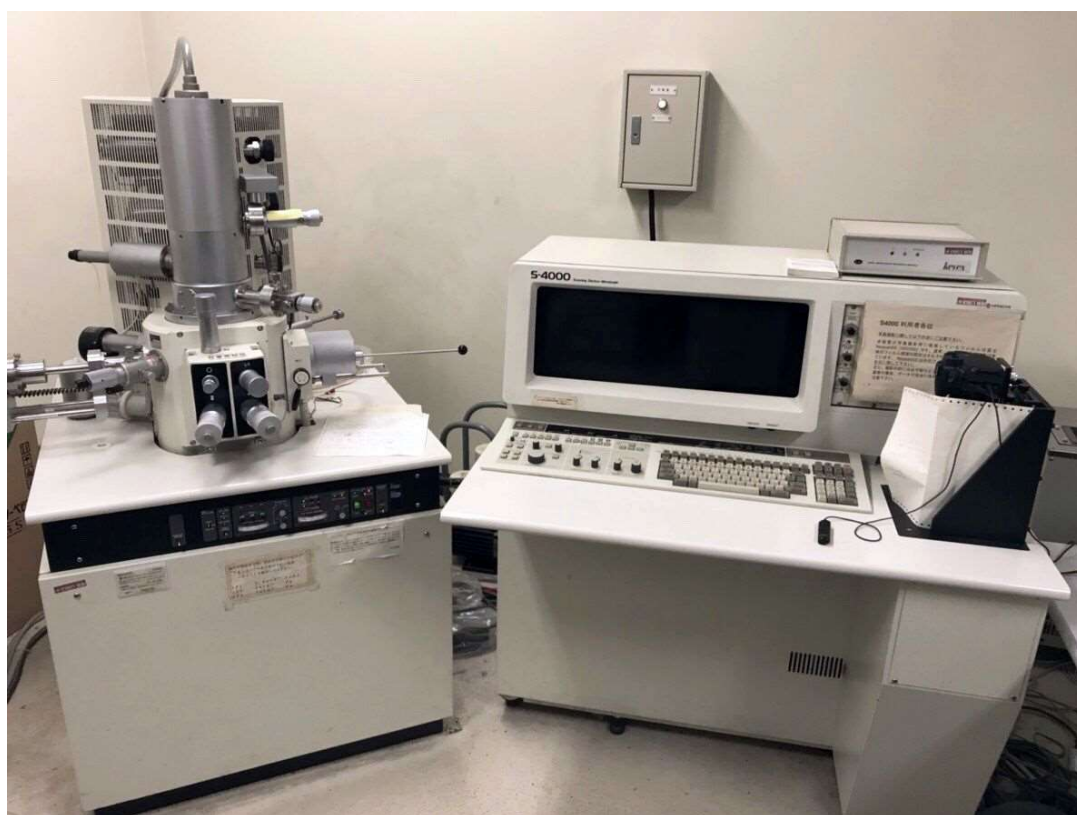


図 2.8 SEM (S-4000) の外観写真



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⑩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, ⑮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⑮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⑯試料交換棒を用いて試料微動装置にセットし⑯試料交換棒(図 2.11)のみを引き出す。

(g)⑮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 $\mu$ A に設定する。

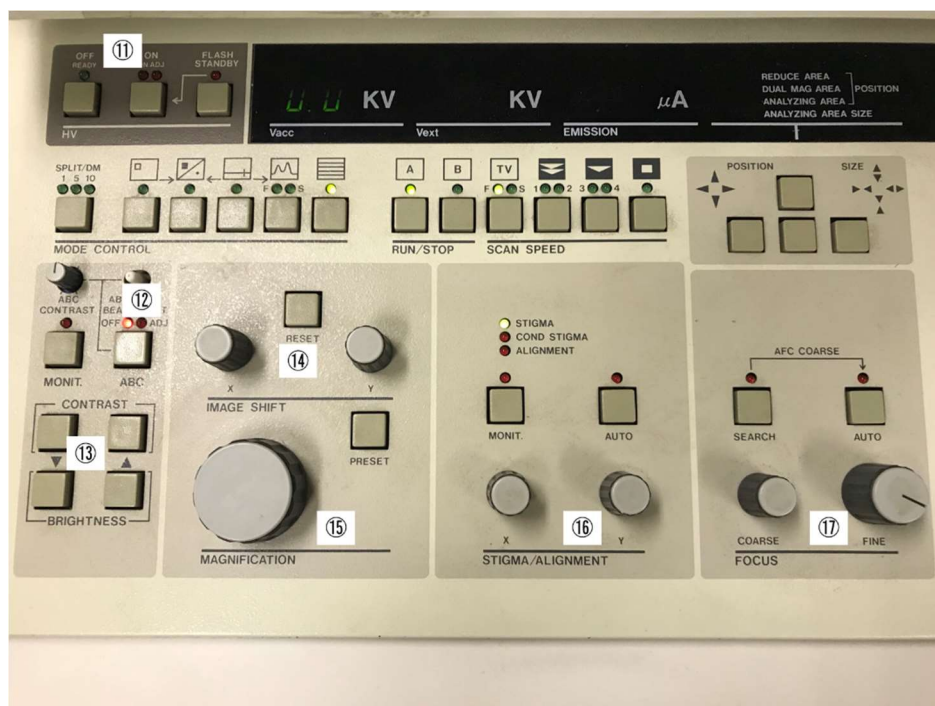
c. PF7 キー(図 2.12)を押し, Number(英数字 6 文字以内)を入力, Auto Increment の ON,OFF の設定, Background Image を OFF に設定する。

- 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.



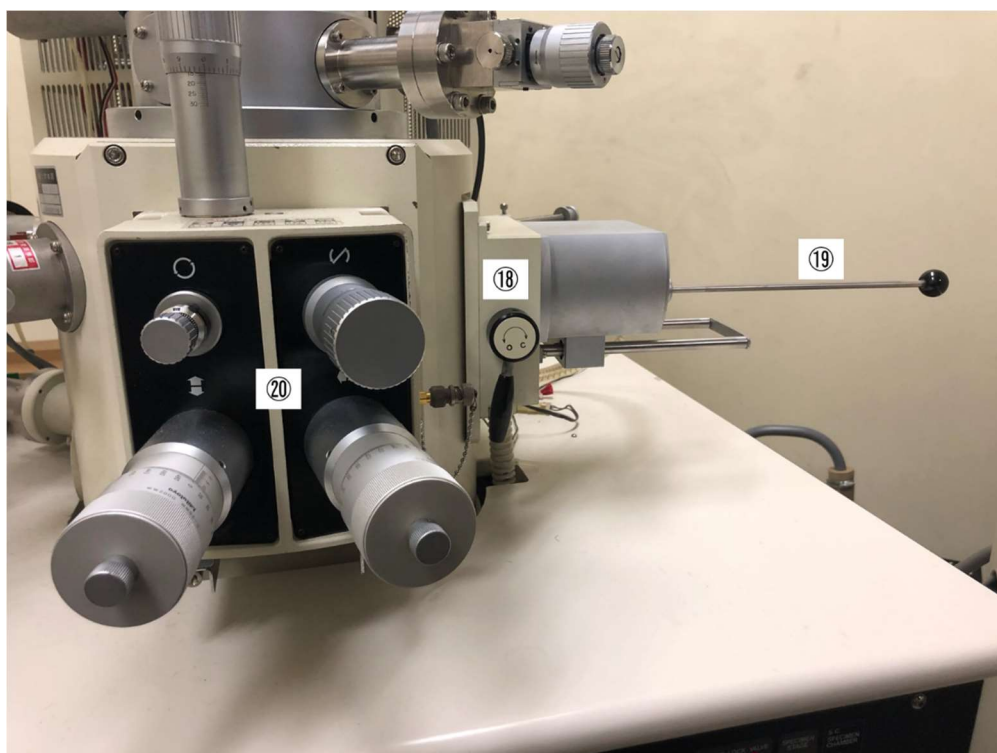
- ①[DISPLAY POWER]スイッチ
- ②[EVAC POWER]スイッチ
- ③[DP/TMP],[WATER],[AIR PRES.]ランプ
- ④[OBJ. APERTURE]スイッチ
- ⑤[IP1],[IP2],[IP3]ランプ
- ⑥[SPECIMEN STAGE]スイッチ
- ⑦[S.C.] [S.E.C.]スイッチ
- ⑧[S.C. AIR LOCK VALVE]スイッチ
- ⑨[EVAC]・[AIR] スイッチ
- ⑩[S.C. VACUUM]

図 2.9 SEM 各部の説明図



- |                           |                     |
|---------------------------|---------------------|
| 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 SEM (S-4300) の外観写真

以下の手順で図 2.13 に示す走査型電子顕微鏡 (S-4300, 日立製作所, 医学部棟 1 階) を用いた試料観察を行う. 図 2.14~図 2.21 に SEM の各部の説明図を示す.

1. ①[DISPLAY POWER]レバー(図 2.14)を引いて上げ ON にする.  
PC・ソフトウェア起動.
2. [Exchange position](図 2.15)にあることを確認.
  - ⑥X:40mm
  - ⑦Y:25mm
  - ⑧Z:15mm
  - ⑨T:0°
  - ⑩R:0°
- ⑪試料ホルダー(図 2.16)準備  
図 2.17 のように試料観察面の高さを⑫レベルゲージ(図 2.16)の円柱部分の高さと同じになるように調整.
3. a. ⑬[ゲートバルブレバー] (図 2.18)が Close になっていることを確認する.  
b. ②[S.C. AIR LOCK VALVE] (図 2.14)の③[AIR]スイッチ(図 2.14)を押す.  
c. ⑭試料交換室(図 2.18)に空気が入ったことを確認すると⑮試料交換棒(図 2.18)に⑪



試料ホルダー(図 2.18)を取り付ける。図 2.19 のように⑮試料交換棒の先がねじ状に、⑪試料ホルダーにねじの受けがあるので回転させて取り付ける。

4. a. 隙間が開かないよう⑭試料交換室(図 2.18)を鏡体側に押しながら②[S.C. AIR LOCK VALVE] (図 2.14)の④[EVAC]スイッチ(図 2.14)を押す。
- b. ⑤[S.E.C.VACUUM] (図 2.14)の HIGH ランプが点灯していることを確認する。
- c. ⑬[ゲートバルブレバー] (図 2.18)を Open にする。
- d. 窓から確認しながら試料微動装置に⑪試料ホルダー(図 2.16)を置く。
- e. ⑮試料交換棒(図 2.18)を⑭試料交換室(図 2.18)まで引いて固定する。
- f. ⑬[ゲートバルブレバー] (図 2.18)を Close にする。

次の操作に移る前に 2~3 分待つ。

5. a. 試料セット後、各ファンクションの設定を行う。
- b. ⑯HV コントロール(図 2.20)で加速電圧を 10kV に設定し ON にする。
- c. ⑰設定(図 2.20)>データ表示から写真 No.を表示可能
6. 観察箇所を⑳トラックボール(図 2.21)で探す。
7. a. ⑱明るさ(図 2.20), ㉕[MAGNIFICATION] (図 2.21)で倍率の調整, ㉖[FOCUS] (図 2.21)で焦点を合わせ、非点補正を行う。
- b. ⑲Scan Speed(図 2.20)を遅くし、㉗高精細キャプチャ(図 2.20)で撮影を行う。
8. a. ㉘キャプチャ BOX(図 2.20)にある保存したい写真を、Ctrl を押しながら click して選択し、㉙一括セーブ(図 2.20)する。
- b. ローカルディスクから自分の研究室フォルダを選択し、名前を付けて保存する。

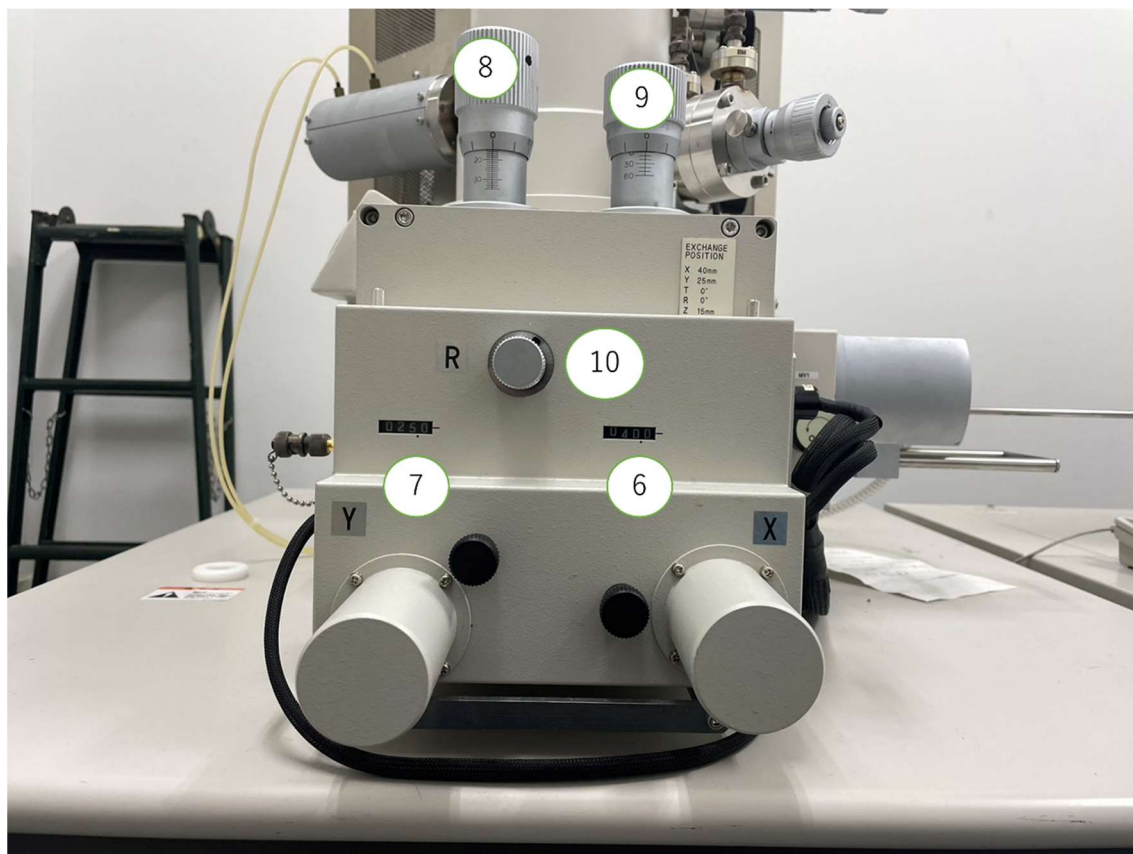
操作終了

9. [Stage]の㉚[Home] (図 2.20)を click し[Exchange position]に戻す。
10. ⑯HV コントロール(図 2.20)で加速電圧を OFF にする。
11. a. ⑬[ゲートバルブレバー] (図 2.18)を Open にする。
- b. 窓から確認しながら試料微動装置から⑪試料ホルダー(図 2.16)を交換室まで引き抜く。
- c. ⑬[ゲートバルブレバー] (図 2.18)を Close にする。
- d. ②[S.C. AIR LOCK VALVE] (図 2.14)の③[AIR]スイッチ(図 2.14)を押す。
- e. ⑮試料交換室に空気が入ったことを確認すると⑭試料交換棒(図 2.18)から⑪試料ホルダー(図 2.16)を取り外す。
- f. 隙間が開かないよう試料交換室を鏡体側に押しながら②[S.C. AIR LOCK VALVE] (図 2.14)の④[EVAC]スイッチ(図 2.14)を押す。
12. a. ソフトウェアを終了する。
- b. PC の電源を OFF にする。
- c. モニターの POWER ランプが青→黄に変わるのを確認すると①[DISPLAY POWER] レバー(図 2.14)を下げて OFF にする。



①[DISPLAY POWER]レバー ②[S.C. AIR LOCK VALVE] ③[AIR]スイッチ ④[EVAC]スイッチ ⑤[S.E.C.VACUUM]

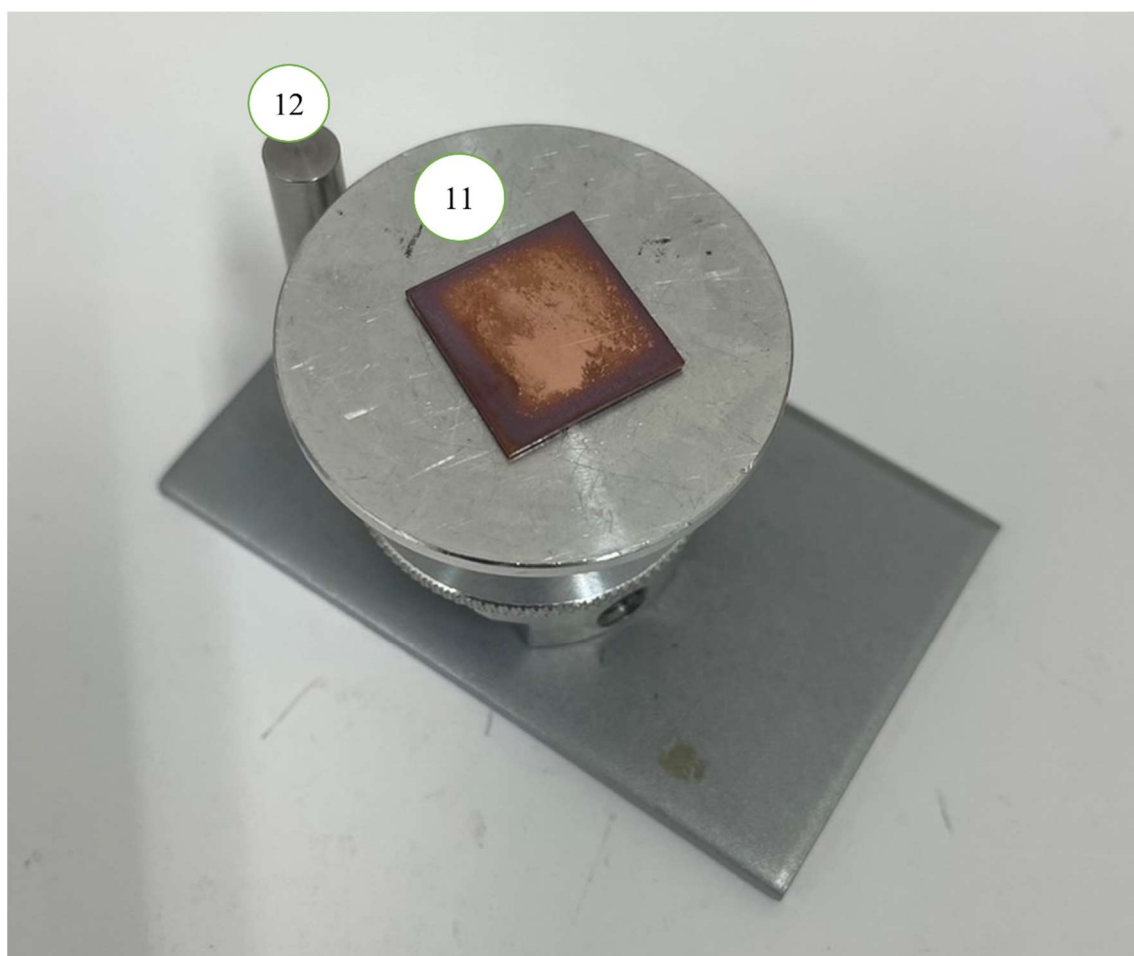
図 2.14 SEM 各部の説明



⑥X:40mm ⑦Y:25mm ⑧Z:15mm ⑨T:0° ⑩R:0°

図 2.15 [Exchange position]確認場所の説明





⑪試料ホルダー ⑫レベルゲージ

図 2.16 試料ホルダーの外観写真

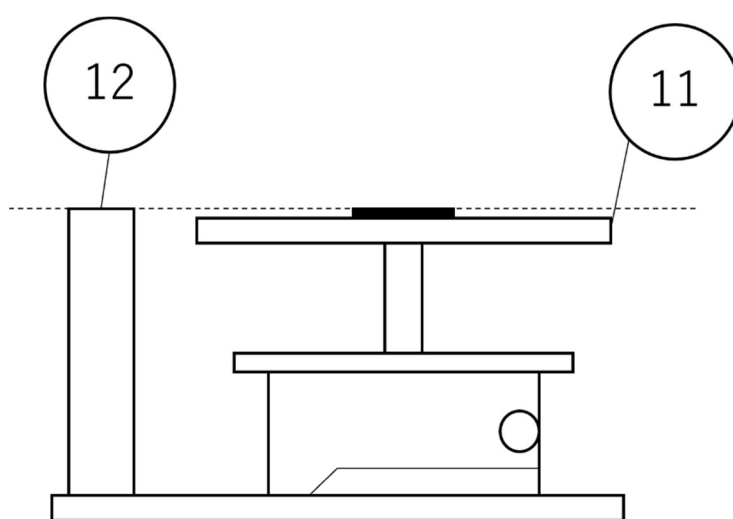
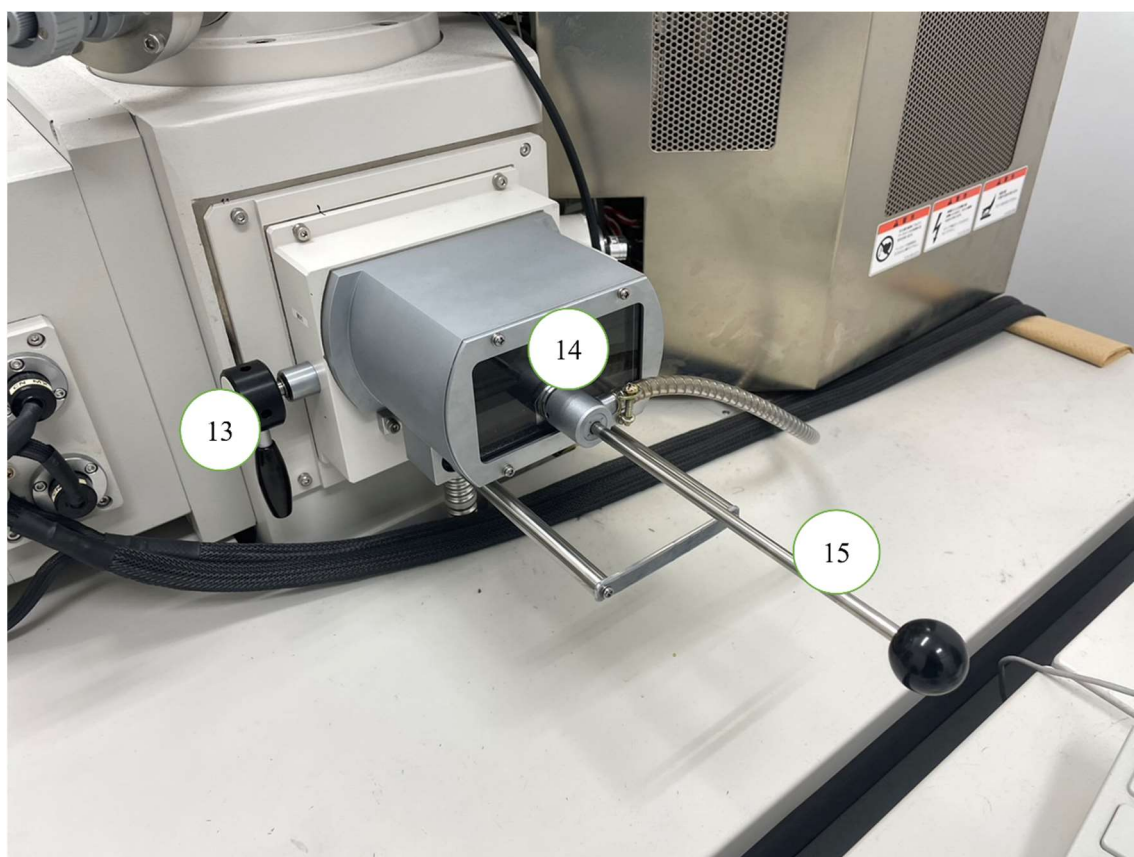


図 2.17 試料ホルダーの高さ調整



⑬[ゲートバルブレバー] ⑭試料交換室 ⑮試料交換室

図 2.18 試料微動装置の外観写真

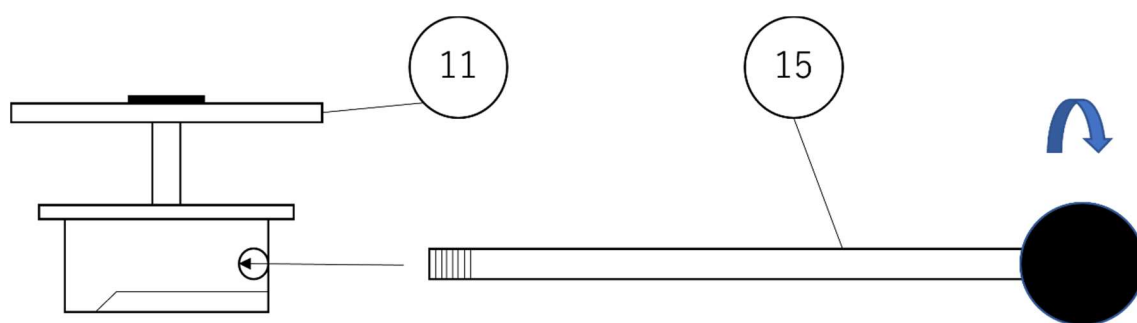
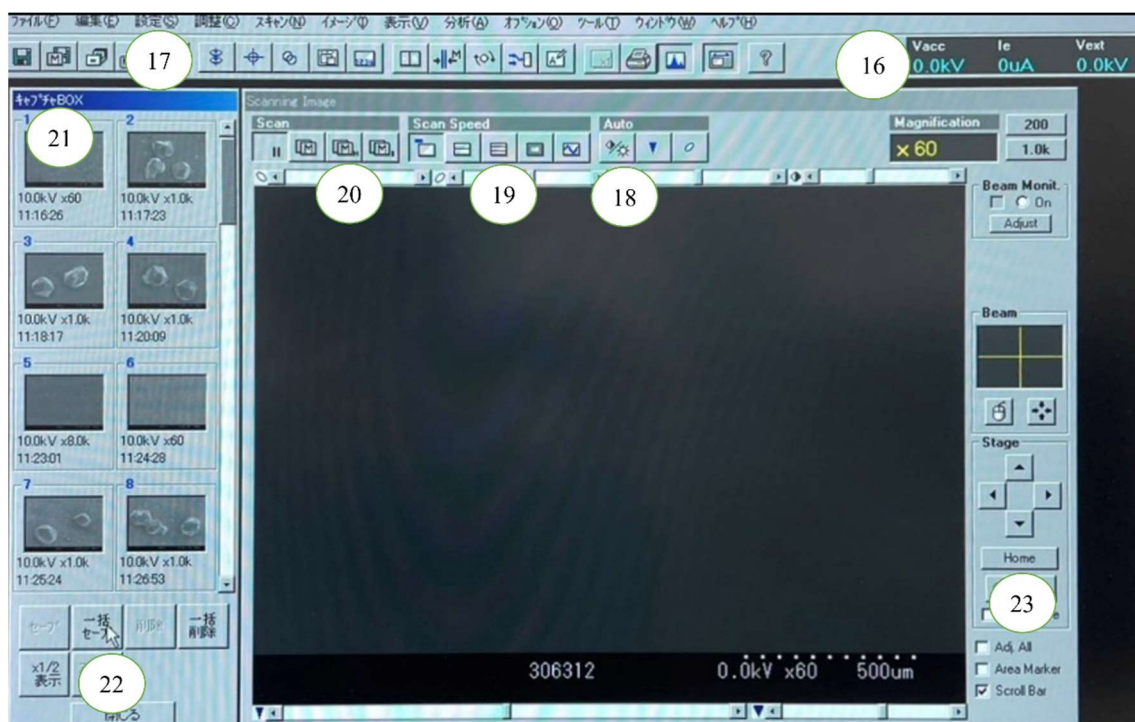


図 2.19 試料ホルダーと試料交換棒の取り付け方法



①⑥HV コントロール ①⑦設定 ①⑧明るさ ①⑨Scan Speed ②⑩キャプチャ BOX ②⑪高精細キャプチャ ②②一括セーブ ②③[Home]

図 2.20 ディスプレイの説明



②④トラックボール ②⑤[MAGNIFICATION] ②⑥[FOCUS]

図 2.21 操作機器の外観写真



図 2.22 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 2.22 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 2.23 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．

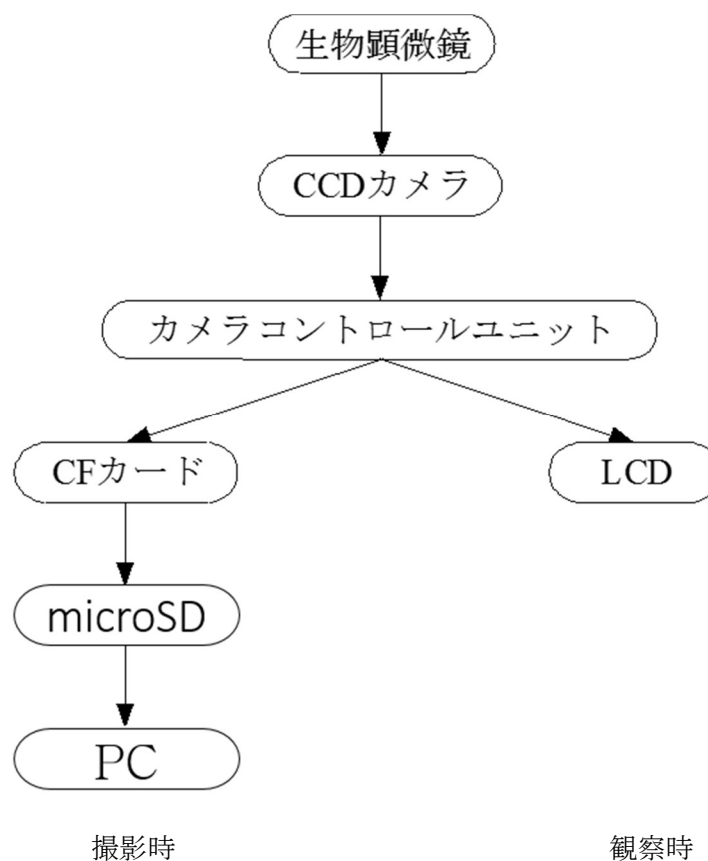


図 2.23 生物顕微鏡による観察システムの系統図

本研究の海水中の微生物の観察に使用した生物顕微鏡<sup>(21)</sup>CCD カメラの取り付け方法<sup>(22)</sup>生物顕微鏡の観察方法<sup>(23)</sup>については野口に基づいて行った。

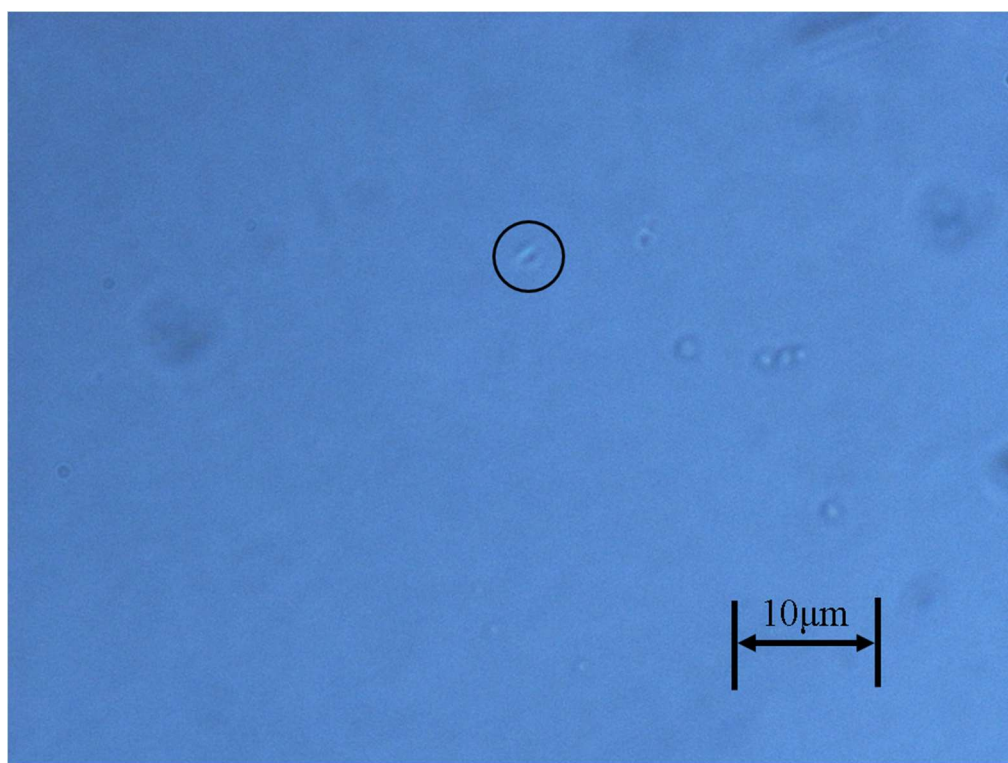


図 2.24 試験後海水で確認された微生物

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 2.24 に示す。

図 2.25 に金属顕微鏡による観察システムの系統図を示す。このシステムは金属顕微鏡，CCD カメラ（Nikon 製 DS-5M），カメラコントロールユニット（Nikon 製 DS-L1），パーソナルコンピュータによって構成されている。パーソナルコンピュータの画像解析ソフト WinROOF Ver.5.04（三谷商事製）を用いることによって画像処理を行うことができる。



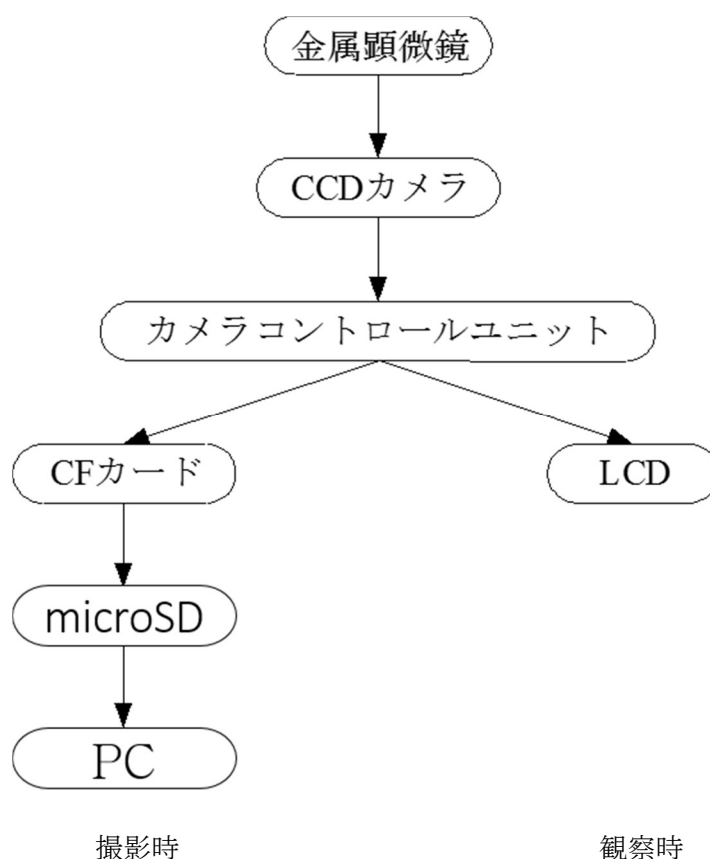


図 2.25 金属顕微鏡による観察システムの系統図

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

## 2.2 供試材および試験片

### 2.2.1 供試材

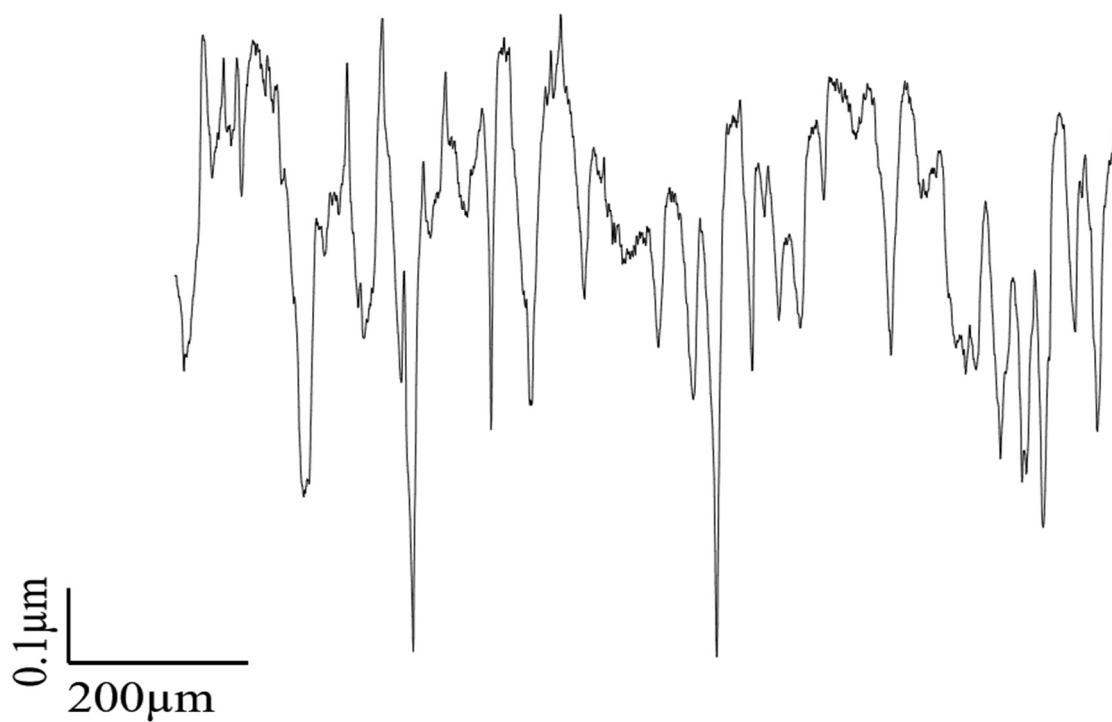
本研究で用いた材料は、市販の無酸素銅板 (C1020-1/2H)、真鍮板 (C2801-1/4H) およびアルミニウム板 (A1050-H24) である。無酸素銅、真鍮およびアルミニウムの公称板厚は 0.8mm である。無酸素銅の化学的性質を表 2.1、機械的性質を表 2.2、表面粗さ (圧延面) の測定結果を図 2.26、図 2.27 に示す。真鍮の化学的性質を表 2.3、機械的性質を表 2.4、表面粗さ (圧延面) の測定結果を図 2.28、図 2.29 に示す。アルミニウムの化学的性質を表 2.5、機械的性質を表 2.6、表面粗さ (圧延面) の測定結果を図 2.30、図 2.31 に示す。

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 $R_z$ / $\mu\text{m}$	
			0°	90°
C1020-1/2H	275	29	0.9	1.0

図 2.26 C1020-1/2H 材の表面粗さ測定結果 (0° ;  $R_z=0.9\mu\text{m}$ )



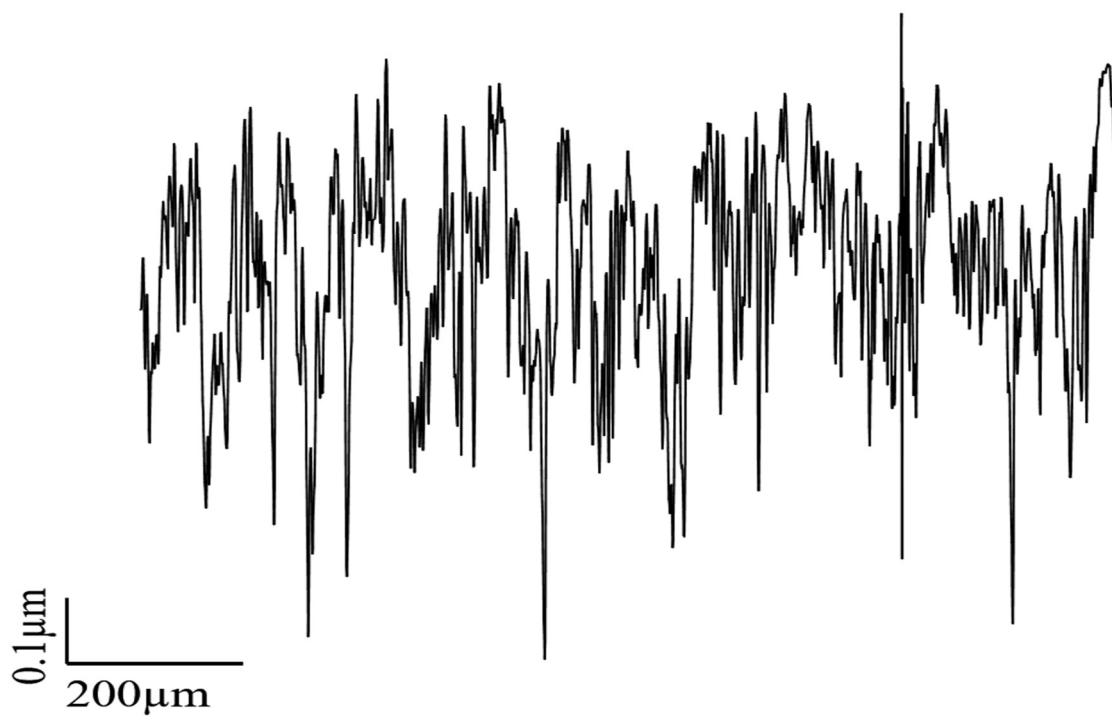


図 2.27 C1020-1/2H 材の表面粗さ測定結果 (90° ;  $R_z=1.0\mu\text{m}$ )

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 $R_z$ / $\mu\text{m}$	
			0°	90°
C2801-1/4H	398	46	0.2	0.8

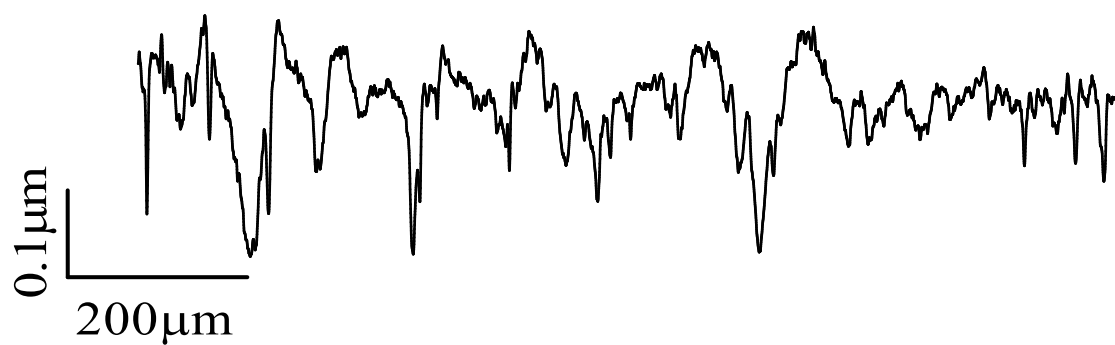


図 2.28 C2801-1/4H 材の表面粗さ測定結果 ( $0^\circ$  ;  $R_z=0.2\mu\text{m}$ )

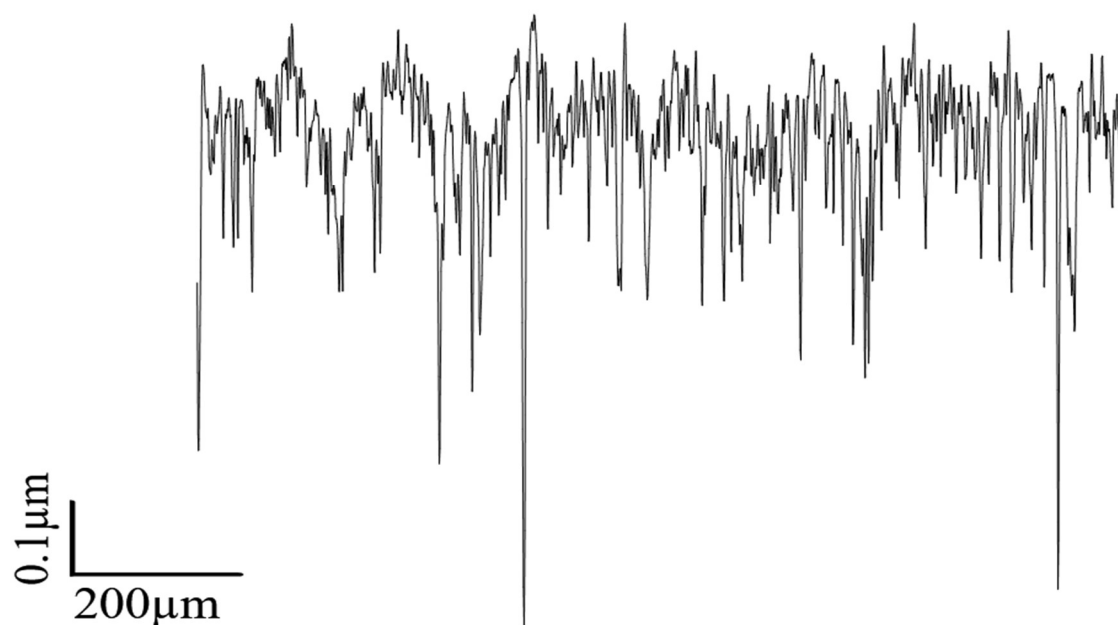


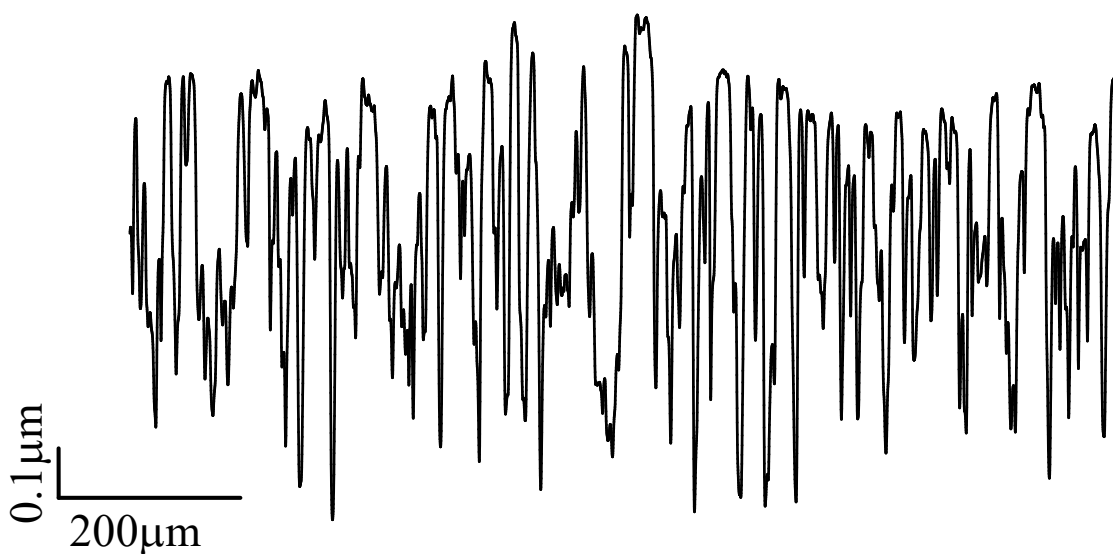
図 2.29 C2801-1/4H 材の表面粗さ測定結果 ( $90^\circ$  ;  $R_z=0.8\mu\text{m}$ )

表 2.5 アルミニウムの化学的性質

成分 材質	Al/%	Fe/%	Si/%	Cu/%	Mn/%	Ti/%	V/%	Mg/%	Zn/%
A1050-H24	99.53	0.34	0.07	0.02	0.00	0.03	0.01	0.00	0.00

表 2.6 アルミニウムの機械的性質

特性 材質	引張り強さ /MPa	全伸び /%	表面粗さ $Rz$ / $\mu\text{m}$	
			$0^\circ$	$90^\circ$
A1050-H24	113	23	0.2	0.9

図 2.30 A1050-H24 の表面粗さ測定結果 ( $0^\circ$  ;  $Rz = 0.2 \mu\text{m}$ )図 2.31 A1050-H24 の表面粗さ測定結果 ( $90^\circ$  ;  $Rz = 0.9 \mu\text{m}$ )

### 2.2.2 試験片

本研究では、試験片を足踏み式シャーリングカッタ（杉浦製作所 102 型）で切断することにより作成した。本研究で使用了試験片の寸法を図 2.32 に示す。

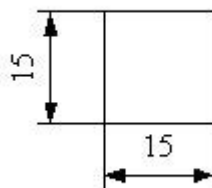


図 2.32 試験片寸法

### 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 2.33 に示す。地図は Mie Click Maps (<http://www.gis.pref.mie.jp/index.html>, ダウンロード日 2009 年 12 月 21 日)から引用した。その海水成分条件を知るために、三重県水産研究所浅海定線観測結果<sup>(29)</sup> (<http://www.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<sup>(30)</sup>の提唱した換算式を適用してイオン濃度等を算出した。表 2.7 に三重県水産研究所浅海定線観測結果（2020 年度年間平均値）を示す。



図 2.33 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（2020 年度年間平均値）

水温	(°C)	18.57
塩分	(‰)	28.51
DO	(ppm)	8.28
pH		8.29
COD	(ppm)	0.86
NH <sub>4</sub> -N	(μg-at. / l )	1.35
NO <sub>2,3</sub> -N	(μg-at. / l )	3.29
DIN	(μg-at. / l )	4.64
PO <sub>4</sub> -P	(μg-at. / l )	0.16

※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<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>であることがわかる．参考として塩分濃度が 35‰のときの海水成分データ<sup>(31)</sup>を表 2.9 に示す．

表 2.8 海水の成分表

成分	濃度 (g/kg)
Na <sup>+</sup>	8.76
K <sup>+</sup>	0.32
Mg <sup>2+</sup>	1.05
Ca <sup>2+</sup>	0.33
Sr <sup>2+</sup>	0.0065
Cl <sup>-</sup>	15.76
Br <sup>-</sup>	0.055
F <sup>-</sup>	0.00082
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.11
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.21
B(OH) <sub>3</sub>	0.0033

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 <sup>-</sup>	19.35	15.86
Na <sup>+</sup>	10.76	8.82
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.71	2.22
Mg <sup>2+</sup>	1.29	1.06
Ca <sup>2+</sup>	0.41	0.34
K <sup>+</sup>	0.39	0.320
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.14	0.11
Br <sup>-</sup>	0.067	0.055
Sr <sup>2+</sup>	0.008	0.0066
B <sup>3+</sup>	0.004	0.0033
F <sup>-</sup>	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 2.34 に示す。

今回、無酸素銅、真鍮、アルミニウムを用いた MBD（バイオデポジション）において、真鍮と無酸素銅の組み合わせ試験、アルミニウムと無酸素銅の組み合わせ試験、フィルタ側表面粗さの影響、pH および溶存酸素濃度、銅イオン濃度の影響、関与する微生物について検討した。ここでは、MBD の試験装置の概要と基本的な実験手順を述べる。

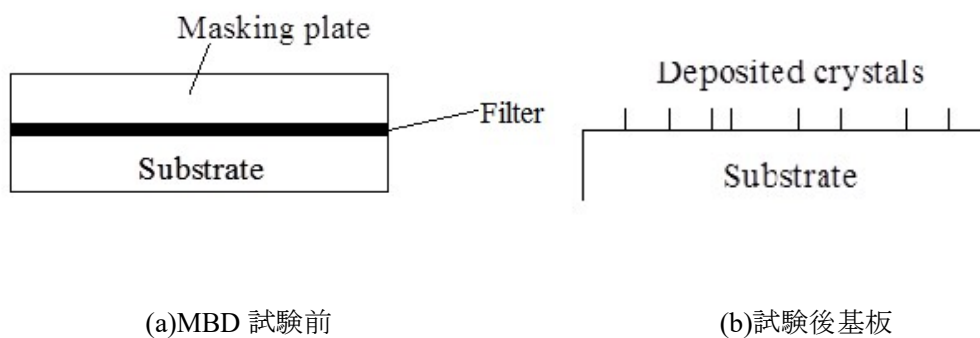


図 2.34 MBD の説明図

#### 2.4.1 設置方法

今回の実験では、図 2.35 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。

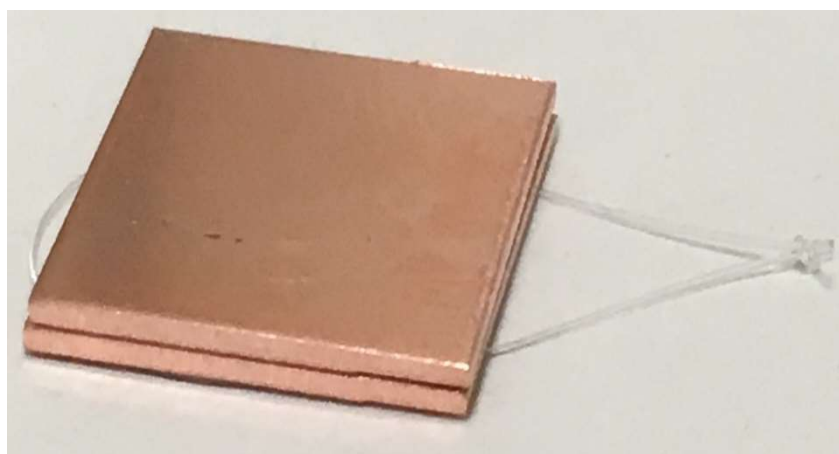


図 2.35 設置の外観写真

#### 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 2.36 に示す。試験期間中はタグボックス内に保管した。

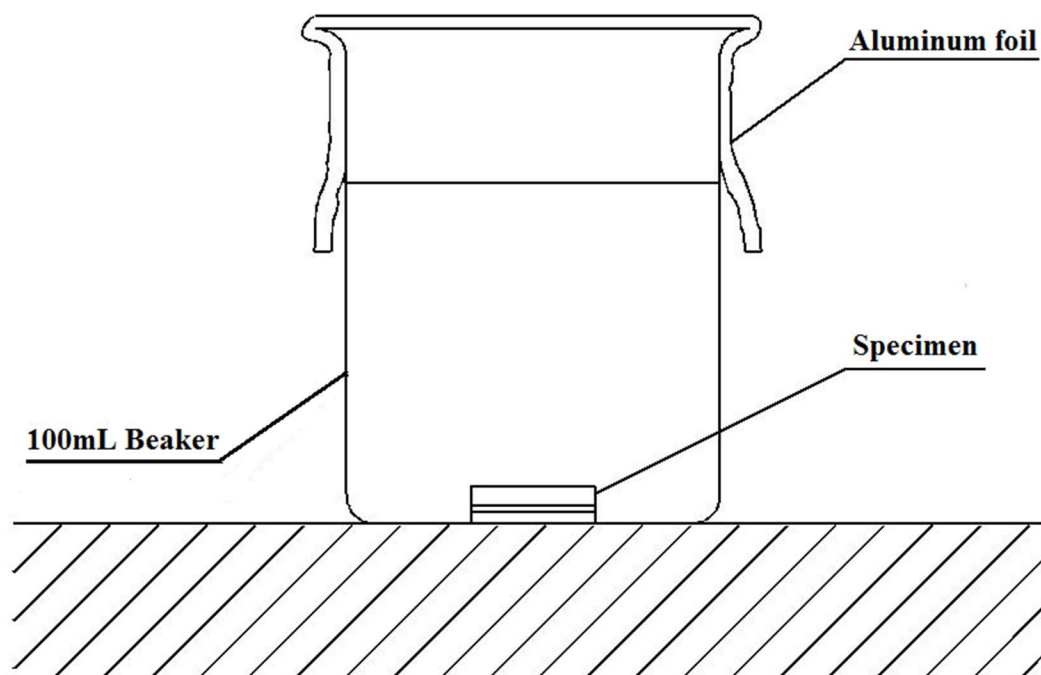


図 2.36 MBD 試験装置概略図

### 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 2.37 に示す。

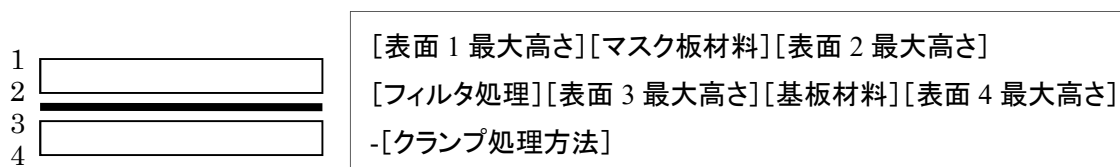


図 2.37 試験記号表記方法

## 1.6Cu0.05 F 0.05Cu1.6–15C

図 2.38 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 2.38 に示す。一番左の「1.6」は表面 1 の最大高さが  $R_z=1.6\mu\text{m}$  であることを表しており、次の「Cu」はマスク板材料が無酸素銅であることを示す。次の「0.05」は表面 2 の最大高さが  $R_z=0.05\mu\text{m}$  のであることを示し、「F」はフィルタが浸漬処理されていることを示す。次の「0.05」は表面 3 の最大高さが  $R_z=0.05\mu\text{m}$  であること、「Cu」は基板材料が無酸素銅であること、そして「1.6」は表面 4 の最大高さが  $R_z=1.6\mu\text{m}$  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。「15」は試験片サイズが



15×15mm<sup>2</sup>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のせることを示す。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 ( $\mu\text{m}$ )		加工面
材料	Cu	無酸素銅
	Bs	真鍮
	Al	アルミニウム
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のせる
	15	試験片サイズ 15×15 mm <sup>2</sup>

#### 2.4.4 研磨方法

試験材料の両面や片面を  $R_z=1.6\mu\text{m}$  や  $R_z=0.05\mu\text{m}$  に研磨する手順は深見<sup>(32)</sup>の方法で行った。

#### 2.4.5 試験手順

##### 2.4.5.1 標準試験

- ① 各試験条件に基づき両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。
- ② これらをビーカ内に移し、99%アルコールで浸す。
- ③ 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。
- ④ 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。
- ⑤ 海水は一度ろ紙（Whatman 製 FILTER PAPER 1）でろ過する。
- ⑥ 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。
- ⑦ 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。

- ⑧ 100mL ビーカに有菌海水を 80mL 入れ, ⑦の試験片を浸漬する.
- ⑨ 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 真鍮と無酸素銅の組み合わせ試験

標準試験の手順⑦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.

#### 2.4.5.3 アルミニウムと無酸素銅の組み合わせ試験

標準試験の手順⑦の際にマスク板および基板のフィルタ側の表面粗さを  $Rz=1.6\mu\text{m}$  にし, 海水側も  $Rz=1.6\mu\text{m}$  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, 用いる金属はアルミニウムと無酸素銅である. この際, アルミニウムはアルコールによって腐食されることが知られているため, 標準試験の手順②~④は行わず, アルコールを浸した脱脂綿で表面を拭き, その後すぐにブロワーで乾燥させる.

#### 2.4.5.4 フィルタ側表面粗さの影響

標準試験の手順⑦の際にマスク板および基板のフィルタ側の表面粗さを  $Rz=0.05\mu\text{m}$ , 海水側を  $Rz=1.6\mu\text{m}$  にしたものと, フィルタ側, 海水側共に表面粗さを  $Rz=1.6\mu\text{m}$  にしたものを用意する.

### 2.5 滅菌方法

#### 2.5.1 滅菌装置

微生物作用を確認するためには滅菌試験を行う必要があり, それに用いる器具等は全て滅菌しなければならない. 本研究ではオートクレーブ(三洋電機製 MLS-3030)を使用した. 滅菌条件を表 2.11 に示し, オートクレーブの外観を図 2.39 に示す. 滅菌する器具は全て事前に洗浄剤を用いて水洗いし, 自然乾燥させた.

表 2.11 各滅菌装置の使用条件

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



図 2.39 オートクレーブの外観写真

### 2.5.2 滅菌手順

- ① 図 2.40 のように被滅菌物をアルミホイルで2重に包み, 上部に直径 5mm の穴を空ける.
- ② 図 2.41 に示す本体正面下部の電源スイッチを入れ, 排気タンクの水位レベルが「LOW」と「HIGH」の間にあることを確認する. 「LOW」に達していない場合は精製水を注入し, 「HIGH」に達している場合は全ての水を捨て, 「LOW」まで新しい精製水を入れる. また, 1 か月以上使用していない場合は排気タンクを洗浄する.
- ③ 図 2.42 に示す操作盤の圧力計でチャンバー内圧力が 0MPa に下がっていることを確認し, ハンドルを回して蓋を開ける. 下がっていない場合は下がるまで待つ.
- ④ 滅菌用水として, 本体内側の底部にあるヒーターカバーの水位レベル金具の先端が浸るまで (約 3L) 精製水を入れる. 水位レベル金具の断面図を図 2.43 に示す.
- ⑤ 被滅菌物を図 2.44 に示すステンレスカゴに入れてチャンバー内にセットし蓋をする. このとき, 図 2.42 に示す蓋締確認ランプの点灯を確認し, ハンドルが重くなるまで閉める.
- ⑥ 図 2.42 に示す操作盤で滅菌温度 (通常 121℃), 滅菌時間 (通常 1h), 排気温度 (通常 0℃), 排気率 (通常 1r), 保温時間 (通常 0 分) を設定する.
- ⑦ 図 2.42 に示すスタートスイッチを押して滅菌を開始する. チャンバー内が設定温度に達すると滅菌タイマーが動作を開始する (スタートから 30~35 分後). 上下矢印ボタンを同時に押すと残り時間が表示される.
- ⑧ 滅菌終了で「ピー」とブザーが鳴る.
- ⑨ 滅菌終了後, チャンバー内の温度が 70℃まで下がると, 「ピー・ピー・ピー・・・」と 10 回ブザーが鳴り, 蓋が開けられるようになる (終了から約 45 分後).
- ⑩ 蓋を開け, 被滅菌物を取り出す.
- ⑪ 滅菌用水が十分冷えてから (完了から 2 時間程度) 図 2.41 の排水口に図 2.45 の排水ホースを接続し, 排水口の上部にある排水バルブ (図 2.46) を手前に引くことで排水口を開け, 排水する. 図 2.47 に排水方法を示す.

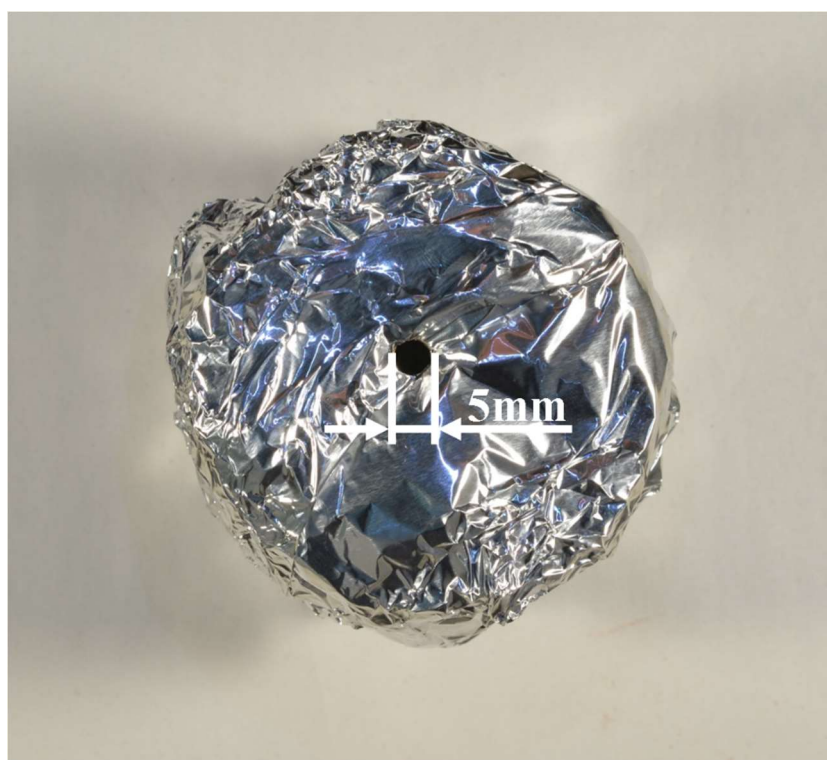


図 2.40 被滅菌物の外観写真



図 2.41 オートクレーブを正面から見た外観写真



図 2.42 操作盤の外観写真

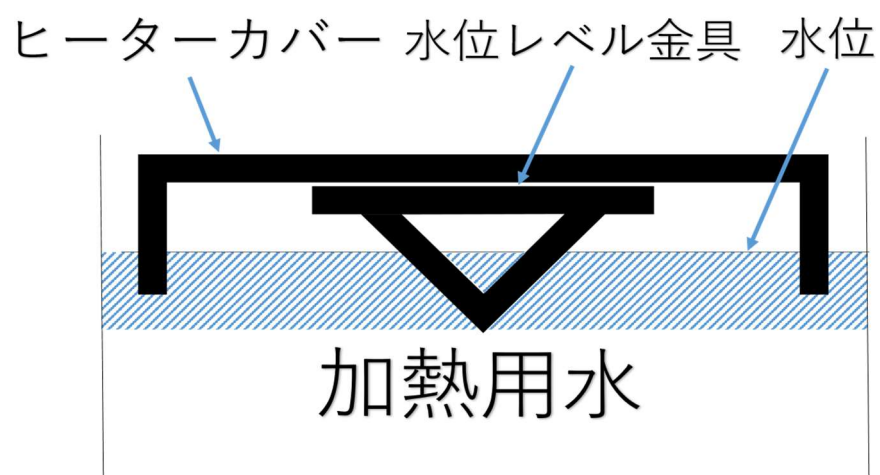


図 2.43 水位レベル金具の断面図





図 2.44 ステンレスカゴの外観写真



図 2.45 排水ホースの外観写真



図 2.46 排水バルブの外観写真



図 2.47 排水方法



## 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 2.48 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<sup>(33)</sup>に基づいて行った。取り出した試験片の析出粒子測定箇所を図 2.49 に示す。



図 2.48 画像処理システムの外観写真

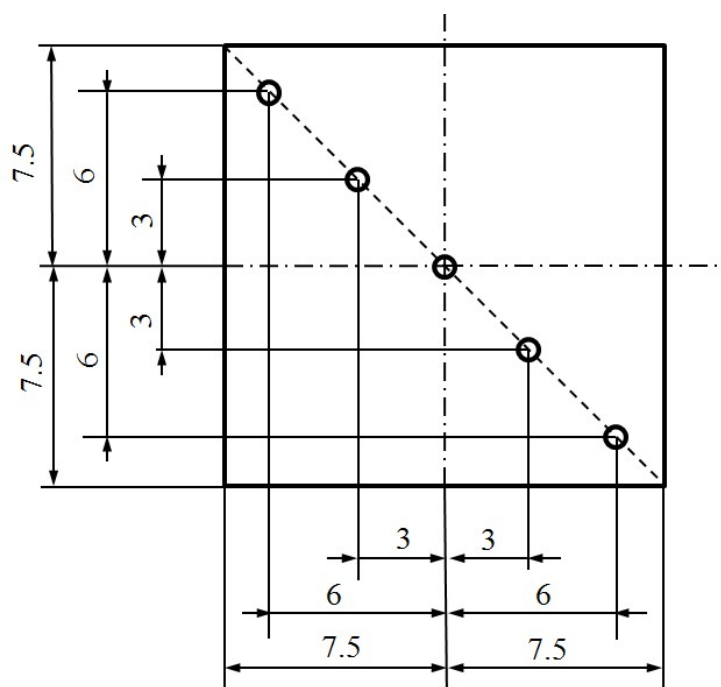


図 2.49 析出粒子測定箇所

#### 2.6.1 真鍮に析出した場合の2値化手順

真鍮で析出粒子が見られる場合の画像処理前の写真を図 2.50 に好田<sup>(33)</sup>に基づいた画像処理を行ったものを図 2.51 に示す。写真は  $640 \times 480$  画素で撮影し、実寸は  $1143 \times 857 \mu\text{m}^2$  (1 画素は  $1.79 \times 1.79 \mu\text{m}^2$ )。検鏡総面積は  $4.90 \text{mm}^2$  である。図 2.50 の処理前の画像と図 2.51 の処理後の画像を比較すると、サイズが小さい一部の析出した粒子が正常にカウントされていないことがわかる。そこで「明るさ+70」を「明るさ+40」に変更して画像処理した結果を図 2.52 に示す。画像処理前の図 2.50 と処理後の図 2.52 を比較すると、正常にカウントされていることがわかる。よって、真鍮の2値化画像処理の手順は、無酸素銅の2値化画像処理の手順の「明るさ+70」を「明るさ+40」に変更したものとした。

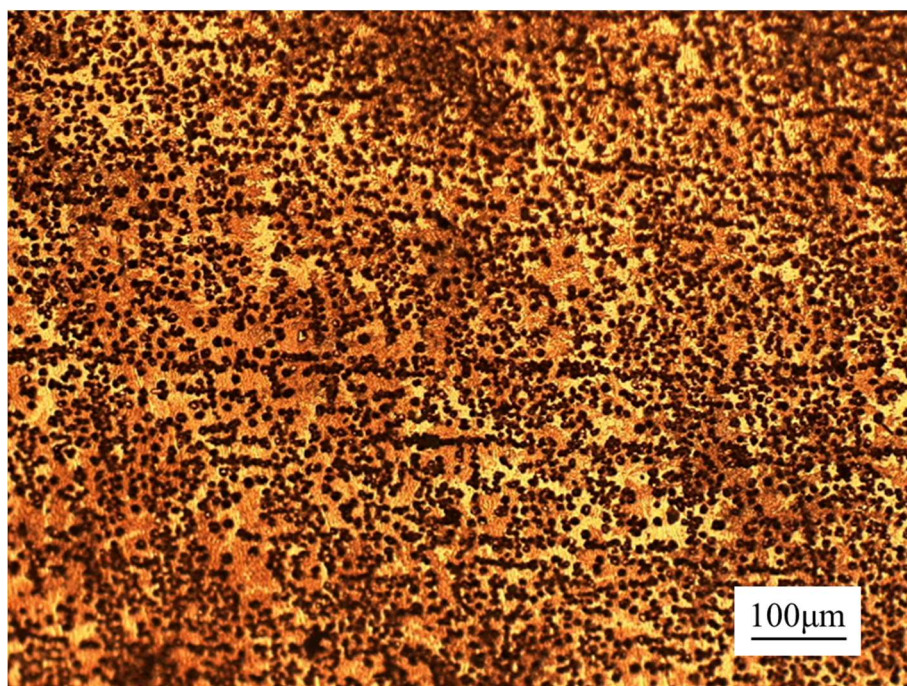


図 2.50 画像処理前（基板真鍮試験，真鍮，試験期間 21 日）

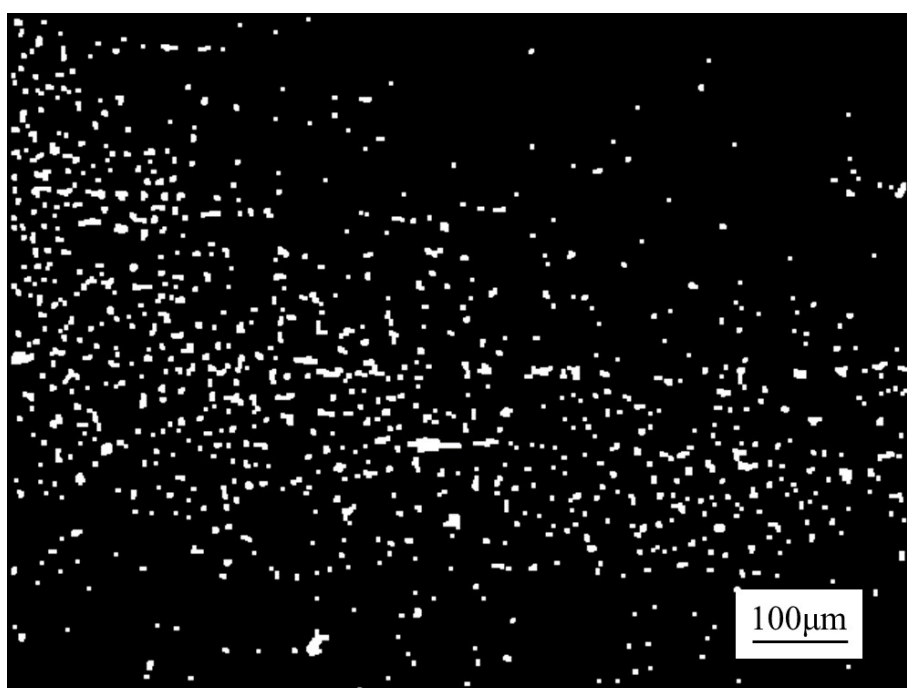


図 2.51 2 値画像 明るさ+70 コントラスト+70  
（基板真鍮試験，真鍮，試験期間 21 日）

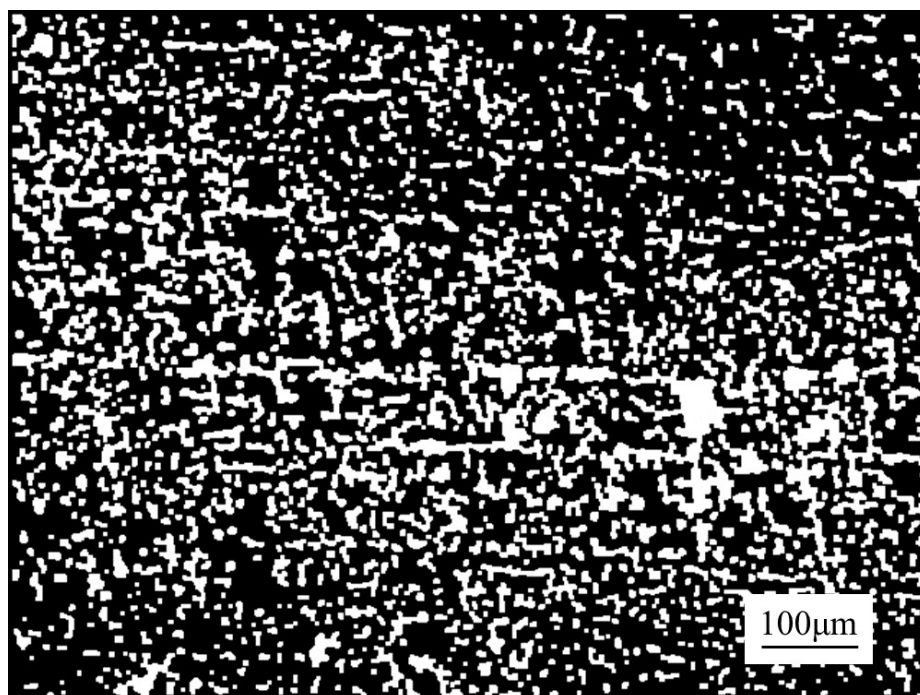


図 2.52 2 値画像 明るさ+40 コントラスト+70  
(基板真鍮試験, 真鍮, 試験期間 21 日)

#### 2.6.2 アルミニウムに析出した場合の 2 値化手順

アルミニウムに析出した場合の画像処理前の写真を図 2.53 に好田の方法<sup>(33)</sup>で画像処理した結果を図 2.54 に示す. 図 2.53 の処理前の画像と図 2.54 の処理後の画像を比較すると, ほとんどの析出した粒子がカウントされていないことがわかる. 次に真鍮と同様の条件の「明るさ+40」に変更して画像処理を行った結果を図 2.55 に示す. 図 2.53 の処理前の画像と図 2.55 の処理後の画像を比較するとサイズが小さい一部の析出した粒子が正常にカウントされていないことがわかる. そこで「明るさ+10」に変更し, 「クロージング」, 「オープニング」, 「穴埋め」を行わずに画像処理を行うこととした. 画像処理を行ったものを図 2.56 に示す. 画像処理前の図 2.53 と処理後の図 2.56 を比較すると, 正常にカウントされていることがわかる. よって, アルミニウムの 2 値化画像処理の手順は, 無酸素銅の 2 値化画像処理の手順の「明るさ+70」を「明るさ+10」に変更し, 「クロージング」, 「オープニング」, 「穴埋め」の手順を取り除いたものとする事とした.





図 2.53 画像処理前

(基板アルミフィルタ側表面粗さ  $0.05\ \mu\text{m}$  試験, アルミニウム, 試験期間 14 日)

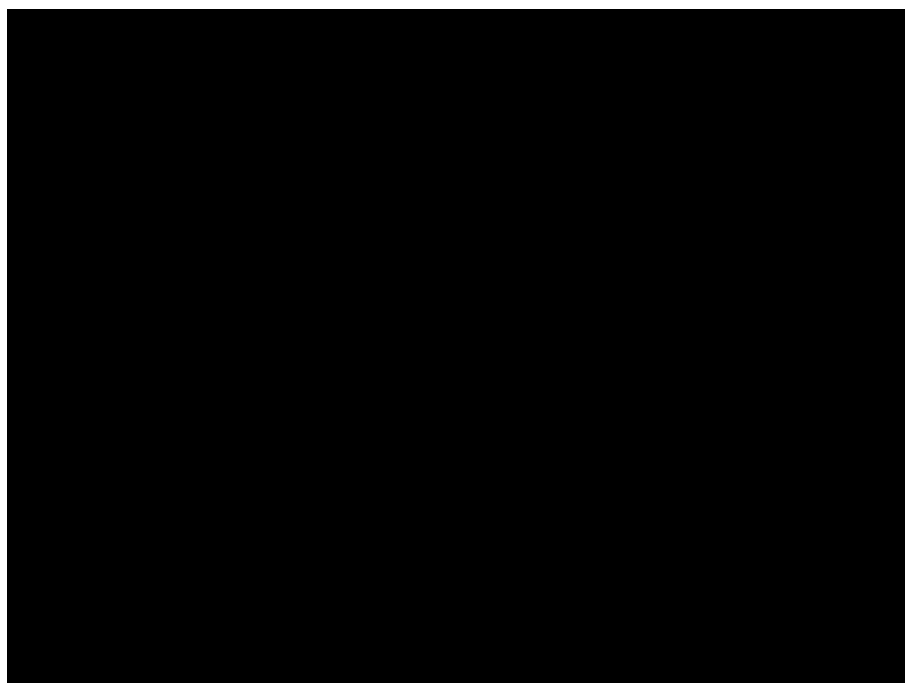


図 2.54 2 値画像 明るさ+70 コントラスト+70

(基板アルミフィルタ側表面粗さ  $0.05\ \mu\text{m}$  試験, アルミニウム, 試験期間 14 日)

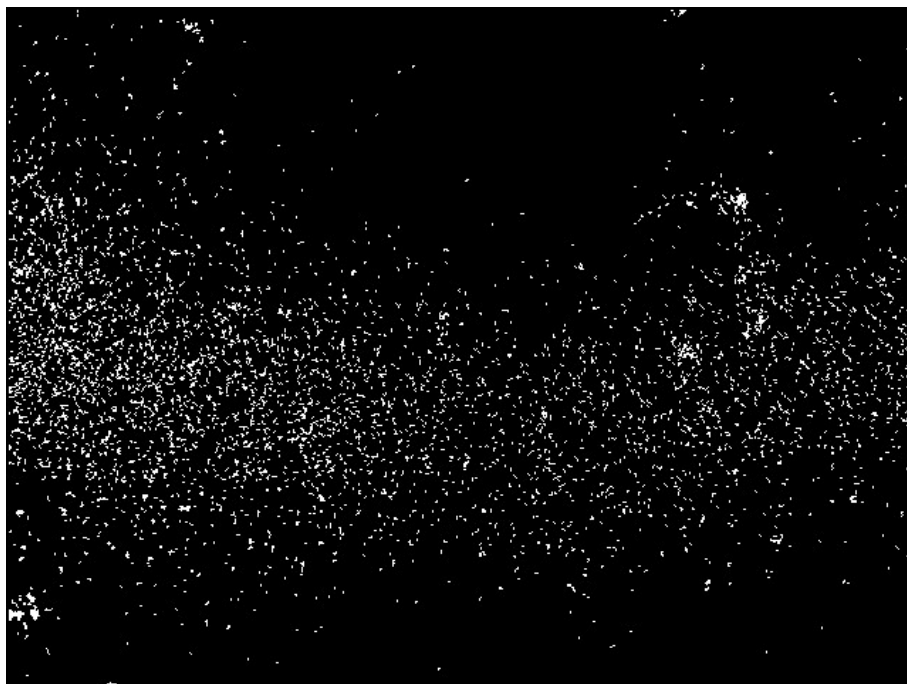


図 2.55 2 値画像 明るさ+40 コントラスト+70  
(基板アルミフィルタ側表面粗さ  $0.05\ \mu\text{m}$  試験, アルミニウム, 試験期間 14 日)



図 2.56 2 値画像 明るさ+10 コントラスト+70  
(基板アルミフィルタ側表面粗さ  $0.05\ \mu\text{m}$  試験, アルミニウム, 試験期間 14 日)

### 第3章 実験結果および考察

これまでのMBD試験の結果より、りん青銅と無酸素銅の組み合わせ滅菌試験で有菌試験よりも多くの析出が確認される場合があること、また金属板の銅イオン濃度の差が大きいほど析出量が多くなる傾向にあることがわかっている。そこで、金属の組み合わせによるMBDへの影響を調べるため、真鍮と無酸素銅、アルミニウムと無酸素銅の組み合わせで試験を行い、アルミニウムと無酸素銅の組み合わせでは表面粗さの検討も行った。さらに、それぞれ同条件での滅菌試験も行った。

#### 3.1 マスク板が真鍮、基板が無酸素銅の試験

マスク板りん青銅、基板無酸素銅の組み合わせ滅菌試験を行ったところ、有菌条件よりも滅菌条件の方が析出量が多くなる現象が起きた。そこで、マスク板を他の金属に変えても同様の現象が起きるか検証するために、マスク板に真鍮、基板に無酸素銅を用いて試験を行った。

##### 3.1.1 実験条件

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同士も同様に試験を行った。試験条件を表3.1に示す。

##### 3.1.2 実験結果および考察

図3.1にマスク板真鍮の有菌試験後の試験片写真、図3.2にマスク板真鍮の滅菌試験後の試験片写真、図3.3に無酸素銅同士の有菌試験後の試験片写真、図3.4に無酸素銅同士の滅菌試験後の試験片写真を示す。マスク板真鍮試験の有菌試験では、マスク板側の真鍮に析出が見られ、基板側の外周部に少し腐食が見られる。滅菌試験ではマスク板側の真鍮に全体的に析出しているのが確認できる。基板側の外周部に少し腐食が見られる。無酸素銅同士の有菌試験ではマスク板に全体的な腐食が見られ、基板側にのみ粒子の析出が見られる。マスク板側では析出が確認できない。滅菌試験は基板、マスク板共に中心部は海水に浸す前とほぼ同様の状態が保持されている。

図3.5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。マスク板真鍮では基板側ではなくマスク板側に析出するため、マスク板側を測定した。有菌試験ではマスク板真鍮で多くの析出が見られ、無酸素銅同士の有菌試験と比較すると粒子面積・粒子数ともにマスク板真鍮の方が明らかに大きくなっている。滅菌試験ではマスク板真鍮において析出が見られ、析出量としてはマスク板真鍮の有菌試験よりも少なく、無酸素銅同士の有菌試験よりも多い。無酸素銅同士の滅菌試験では析出が見られない。

図3.6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回目と同様に有菌試験では粒子面積、粒子数ともにマスク板真鍮の方が大きい。滅菌試験ではマスク板真鍮で粒子

の析出が見られるが、析出量としては有菌試験よりも少ない。無酸素銅同士では析出が見られない。

図 3.7 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。1, 2 回目と同様に有菌試験では粒子面積・粒子数ともにマスク板真鍮の方が大きい。滅菌試験ではマスク板真鍮で粒子数が有菌試験近い値を取っているが、粒子面積を見ると 1, 2 回目と同様に有菌試験よりも小さい。無酸素銅同士では析出が見られない。

図 3.8 に実験 3 回分の試験結果のまとめを、図 3.9 に実験 3 回分の平均値を示す。有菌試験では粒子面積、粒子数ともにマスク板真鍮の方が大きくなっており、両条件ともに試験日数を経るにつれてわずかながら増加傾向が見られる。滅菌試験ではマスク板真鍮で析出が見られ、粒子数は有菌試験とあまり違いがないが、粒子面積は滅菌試験の方が小さい。

図 3.10 に実験 3 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。平均粒子直径は粒子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。なお、無酸素銅同士の滅菌試験は析出が見られなかったため示していない。マスク板真鍮、無酸素銅同士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。

図 3.11 にマスク板真鍮の有菌試験で得られた析出粒子の SEM 画像、図 3.12 にマスク板真鍮の滅菌試験で得られた析出粒子の SEM 画像、図 3.13 に無酸素銅同士の有菌試験で得られた析出粒子の SEM 画像を示す。これらの画像から、粒子サイズは無酸素銅同士有菌、マスク板真鍮有菌、マスク板真鍮滅菌の順に小さくなっていくことがわかる。

マスク板を真鍮にするとマスク板側に粒子が析出し、無酸素銅同士よりも析出が多くなる。滅菌すると減少するが、無酸素銅同士の有菌よりは多くなることがわかった。

ここで、りん青銅と無酸素銅、真鍮と無酸素銅の組み合わせについてこれまでにわかったことをまとめる。

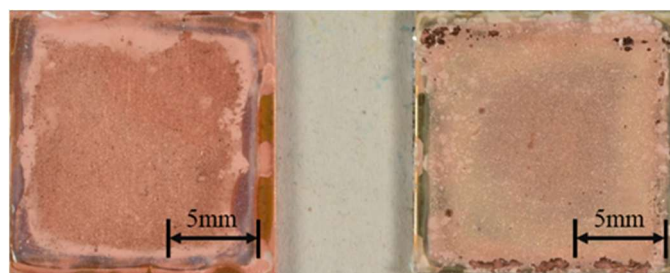
- ① 有菌試験の場合、りん青銅との組み合わせでは基板側に析出するが、真鍮との組み合わせではマスク板、基板に関わらず真鍮に析出する。
- ② 滅菌試験の場合、りん青銅との組み合わせではマスク板、基板に関わらず無酸素銅に析出するが、真鍮との組み合わせでは真鍮に析出する。
- ③ マスク板りん青銅の場合のみ滅菌試験の方が析出が多い。

これらの原因については今後原因究明を行っていく必要がある。



表 3.1 マスク板真鍮と無酸素銅同士の有菌および滅菌試験の試験条件  
(C1020-1/2H, C2801-1/4H)

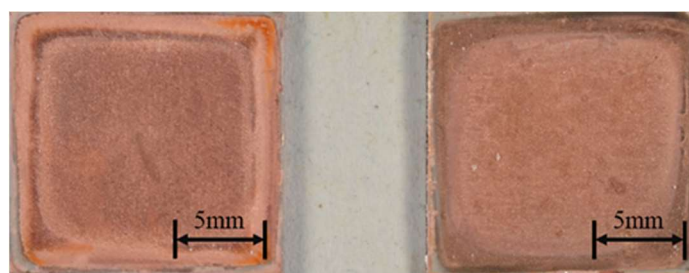
試験種別					フィルタ 処理条件			試験条件	
試験記号	試験海水	試験場所	マスク板 (海水側)	基板 (フ ィ ル タ 側)	枚 数	浸漬 温度	浸漬 期間	試験温度	試験 期間
			マスク板 (フィル タ側)	基板 (海 水側)					
1.6Bs0.05F 0.05Cu1.6-15C	有菌 海水	タグボッ クス内	研磨面 $Rz=1.6$ $\mu\text{m}$	研磨面 $Rz=0.05$ $\mu\text{m}$	1 枚	25.1～ 26.2℃	5 日	22.9～ 27.2℃	3～5 週間
			研磨面 $Rz=0.05$ $\mu\text{m}$	研磨面 $Rz=1.6$ $\mu\text{m}$					
1.6Bs0.05F 0.05Cu1.6-15C	滅菌 海水	タグボッ クス内	研磨面 $Rz=1.6$ $\mu\text{m}$	研磨面 $Rz=0.05$ $\mu\text{m}$	1 枚	25.1～ 26.2℃	5 日	22.9～ 27.2℃	3～5 週間
			研磨面 $Rz=0.05$ $\mu\text{m}$	研磨面 $Rz=1.6$ $\mu\text{m}$					
1.6Cu0.05F 0.05Cu1.6-15C	有菌 海水	タグボッ クス内	研磨面 $Rz=1.6$ $\mu\text{m}$	研磨面 $Rz=0.05$ $\mu\text{m}$	1 枚	25.1～ 26.2℃	5 日	22.9～ 27.2℃	3～5 週間
			研磨面 $Rz=0.05$ $\mu\text{m}$	研磨面 $Rz=1.6$ $\mu\text{m}$					
1.6Cu0.05F 0.05Cu1.6-15C	滅菌 海水	タグボッ クス内	研磨面 $Rz=1.6$ $\mu\text{m}$	研磨面 $Rz=0.05$ $\mu\text{m}$	1 枚	25.1～ 26.2℃	5 日	22.9～ 27.2℃	3～5 週間
			研磨面 $Rz=0.05$ $\mu\text{m}$	研磨面 $Rz=1.6$ $\mu\text{m}$					



(a)基板

(b)マスク板

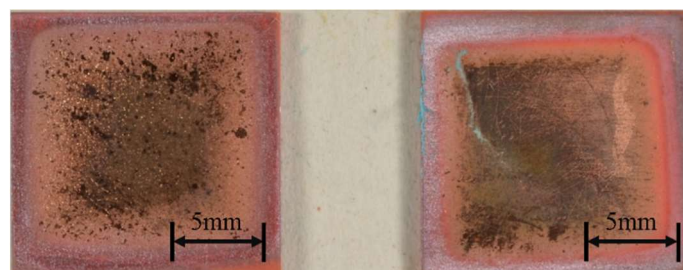
図 3.1 試験後の試験片写真（マスク板真鍮，有菌試験，試験期間 35 日）



(a)基板

(b)マスク板

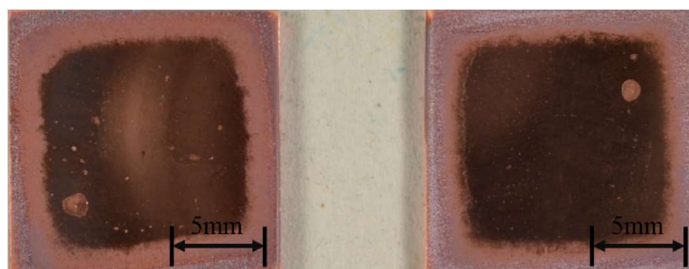
図 3.2 試験後の試験片写真（マスク板真鍮，滅菌試験，試験期間 35 日）



(a)基板

(b)マスク板

図 3.3 試験後の試験片写真（無酸素銅同土，有菌試験，試験期間 35 日）



(a)基板

(b)マスク板

図 3.4 試験後の試験片写真（無酸素銅同土，滅菌試験，試験期間 35 日）

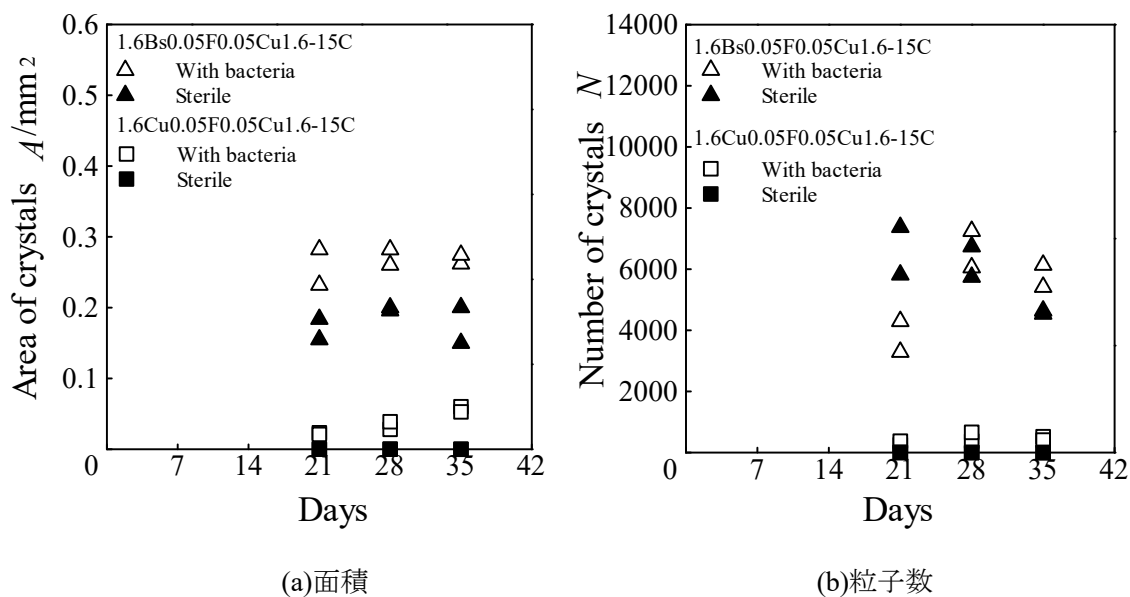


図 3.5 粒子面積および粒子数(マスク板真鍮, 1 回目)

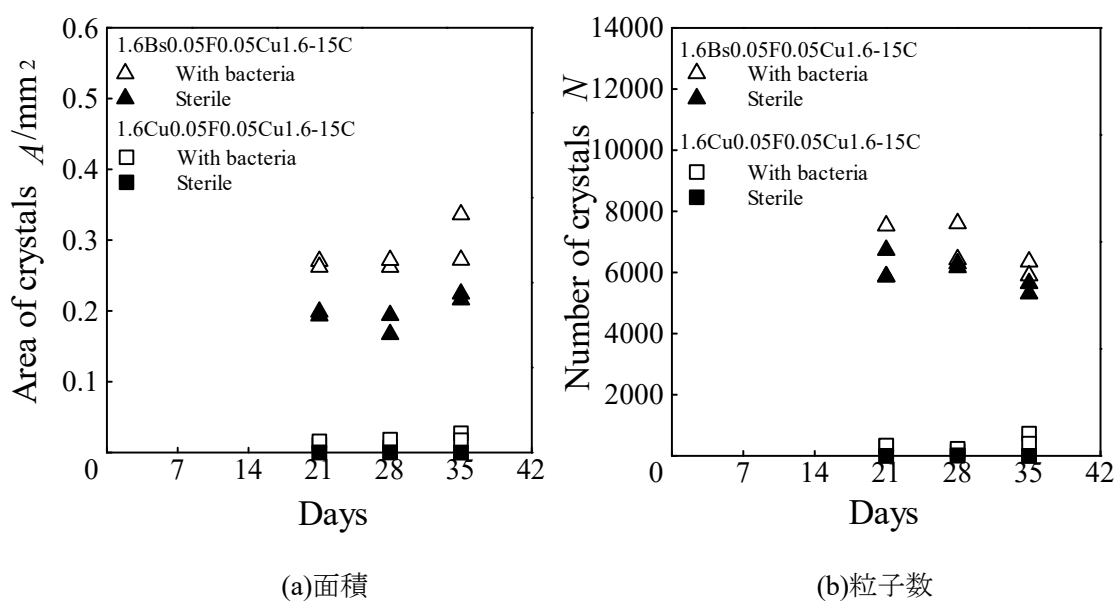


図 3.6 粒子面積および粒子数(マスク板真鍮, 2 回目)

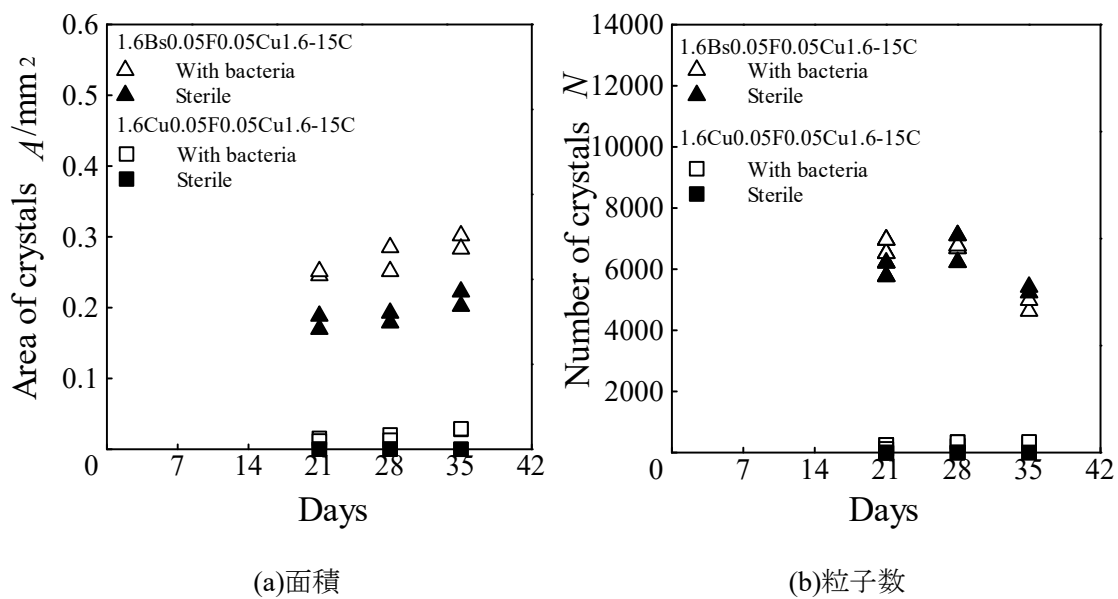


図 3.7 粒子面積および粒子数(マスク板真鍮, 3 回目)

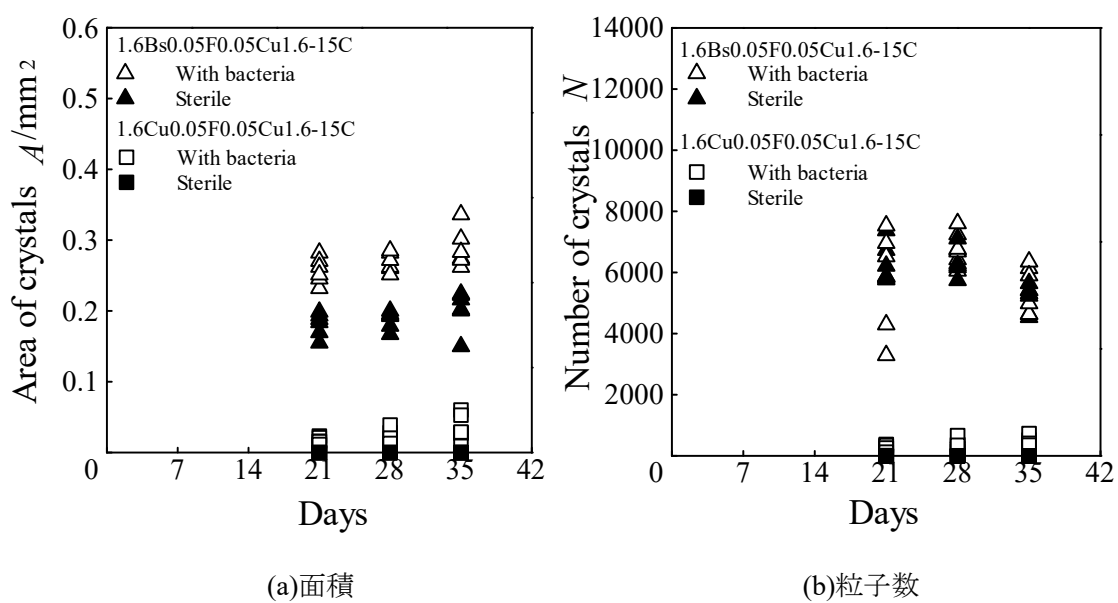


図 3.8 粒子面積および粒子数(マスク板真鍮, まとめ)

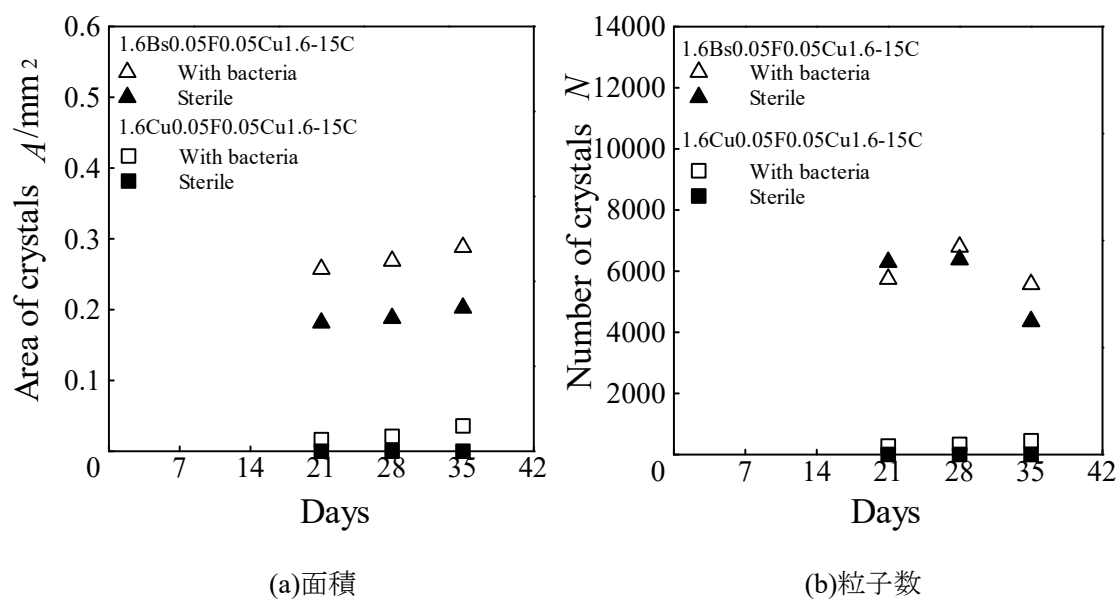


図 3.9 粒子面積および粒子数(マスク板真鍮, 平均値)

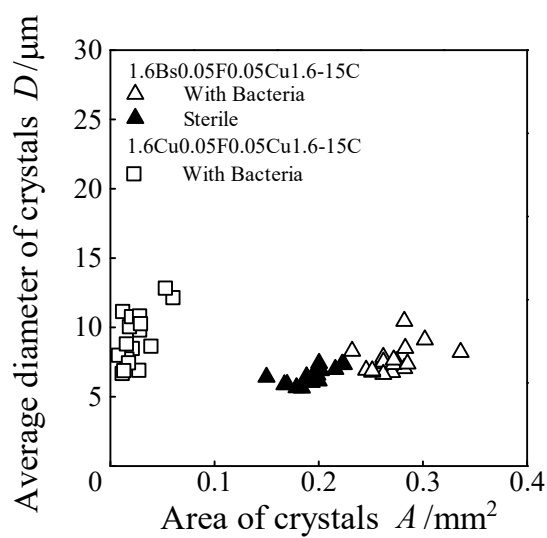


図 3.10 粒子面積と平均粒子直径 (マスク板真鍮)

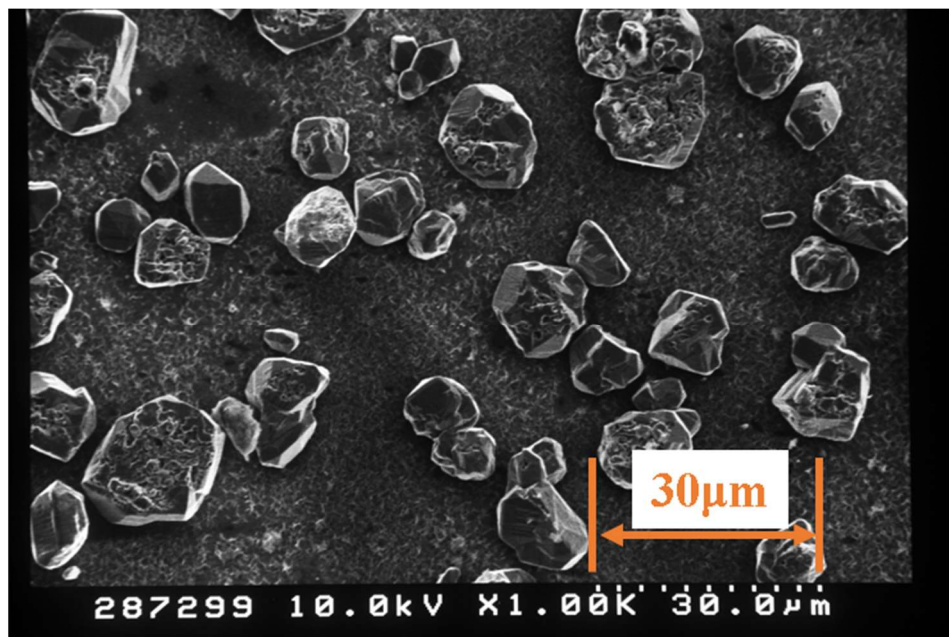


図 3.11 試験後基板上で確認された粒子  
(マスク板真鍮, マスク板, 有菌試験, 試験期間 35 日)

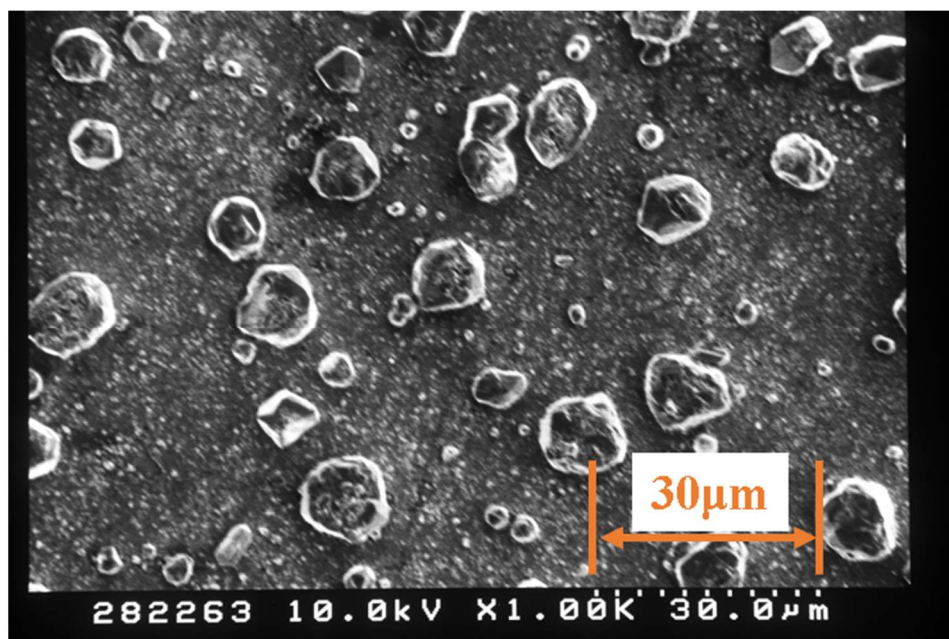


図 3.12 試験後基板上で確認された粒子  
(マスク板真鍮, マスク板, 滅菌試験, 試験期間 35 日)

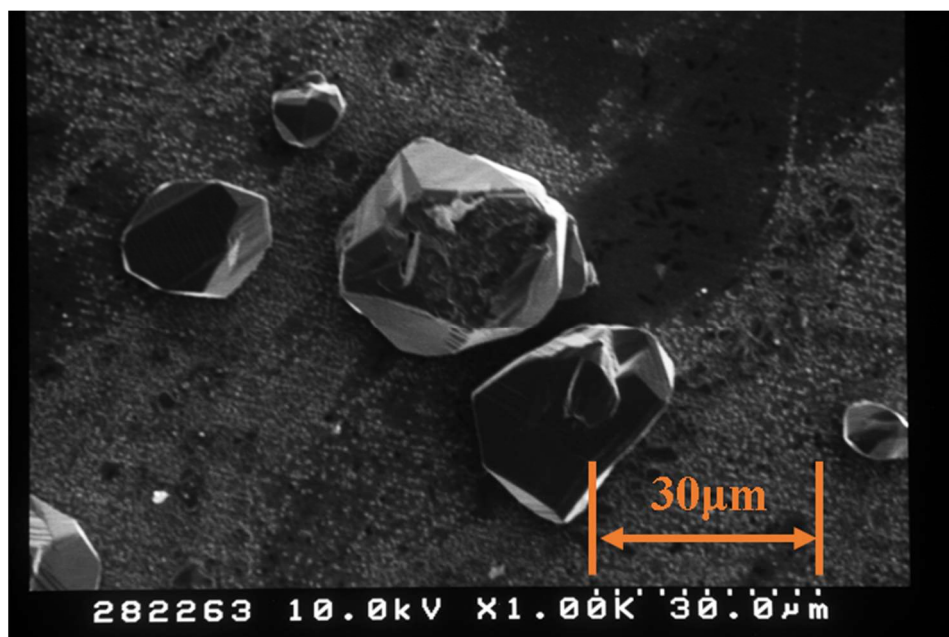


図 3.13 試験後基板上で確認された粒子  
(無酸素銅同士，基板，有菌試験，試験期間 35 日)

## 3.2 アルミニウムと無酸素銅の組み合わせ試験

### 3.2.1 基板がアルミニウムの場合

これまでの研究結果から組み合わせる金属の銅イオン濃度の差が析出量に影響を与える可能性があると考え，銅イオンを含まない金属であるアルミニウムと無酸素銅を用いた試験を行った。

#### 3.2.1.1 実験条件

マスク板に無酸素銅，基板にアルミニウムを用いて，それぞれの表面粗さを海水側，フィルタ側ともに $R_z=1.6\mu\text{m}$ としたものを基板アルミフィルタ側表面粗さ $1.6\mu\text{m}$ とした．比較条件として無酸素銅同士も同様に試験を行った．試験条件を表 3.2 に示す．

#### 3.2.1.2 実験結果および考察

図 3.14 に基板アルミフィルタ側表面粗さ $1.6\mu\text{m}$ の有菌試験後の試験片写真，図 3.15 に基板アルミフィルタ側表面粗さ $1.6\mu\text{m}$ の滅菌試験後の試験片写真，図 3.16 に無酸素銅同士の有菌試験後の試験片写真，図 3.17 に無酸素銅同士の滅菌試験後の試験片写真を示す．基板アルミの有菌試験においては基板がマスク板に近い色をしているが，これは析出した粒子の色であり元々のアルミニウムの色は銀色である．試験前のアルミニウム試験片の画像を図 3.18 に示す．ここで基板側に析出した粒子は EPMA 分析の結果，銅が 83%，アルミニウムが 8%，酸素が 7%程度の粒子であることがわかった．また，基板・マスク板共に腐



食はほぼ見られない。滅菌試験では基板はアルミニウムに近い色をしているが、粒子の析出が見られたため少し銅色が混ざっている、マスク板は外周部に黒い腐食が見られる。アルミニウムは表面に酸化アルミニウムの被膜を形成することで高い耐食性を示すため、その影響で腐食が見られないと考えられる。無酸素銅同士の有菌試験ではマスク板に全体的な腐食が見られ、基板側にのみ粒子の析出が見られる。マスク板側では析出が見られない。滅菌試験は基板、マスク板共に中心部は海水に浸す前とほぼ同様の状態が保持されている。また、マスク板、基板共に粒子の析出は見られない。

図 3.19 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。有菌では基板アルミ、無酸素銅同士ともに基板に析出が見られるが、粒子面積、粒子数とも明らかに基板アルミの方が大きくなっている。またどちらも粒子面積は試験日数を経るにつれて増加傾向が見られる。滅菌では基板アルミで析出が見られ、有菌の無酸素銅同士より少し粒子面積・粒子数が大きい。このことがよくわかるように図 3.20 に基板アルミの有菌を除いたグラフを示す。試験日数による変化はあまりない。無酸素銅同士では析出が見られなかった。

ここで、図 3.21 に基板アルミの滅菌条件の試験後の基板の SEM 写真を示す。図では析出粒子を丸で囲んで表示している。丸で囲んだ部分以外には析出粒子とは形の違う白い球形の粒子が多く見られる。この白い球形の粒子は有菌でも見られる時があるが、滅菌で特に多く観察された。これはアルミニウムの水和物とマグネシウムの水和物が複合化されたものと考えられ、水温が 100℃を超えると海水との反応が促進され大きく増加するという特徴がある<sup>(34)</sup>。図 3.22 に滅菌処理を施した直後のアルミニウム板の SEM 写真を示す。多くの白い球形の粒子が確認できる。

図 3.23 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 回目と同様に基板アルミの有菌試験ではかなり多くの析出が見られ、滅菌試験では無酸素銅同士の有菌試験で確認された析出量よりも少し多い程度の析出が見られる。また無酸素銅同士の滅菌試験では析出は見られない。

図 3.24 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。1, 2 回目と同様の傾向を示している。

図 3.25 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。1~3 回目と同様の傾向を示している。

図 3.26 に実験 4 回分の試験結果のまとめを、図 3.27 に実験 4 回分の平均値を示す。どの条件も 4 回を通して析出粒子面積は安定している。基板アルミの有菌試験ではかなり多くの析出が確認される。

図 3.28 にこの試験を行うまで析出量が最も多い条件であったマスク板無酸素銅、基板真鍮の組み合わせ<sup>(35)</sup>と、今回行った基板アルミを比較したグラフを示す。試験日数に 1 週分の違いがあるが、基板アルミの方がより短い期間でより多くの析出が確認できることがわかる。滅菌試験では無酸素銅同士の有菌試験よりも少しだけ析出量が多い程度である。このことがよくわかるように図 3.29 に基板アルミの有菌を除いたグラフを示す。ここで、滅菌



試験でも析出が見られたことから、化学反応で粒子の析出が起きている可能性を考え、今回の基板アルミ試験において海水を精製水に変更した実験を行ったところ、粒子の析出は見られなかった。また、基板アルミの有菌試験と比べると大きく減少しているため、基板アルミ試験での粒子の析出は海水中の微生物によって促進されていると考えられる。無酸素銅同士の有菌試験では析出が見られ、増加傾向も見られたものの、基板アルミの有菌試験と比較すると粒子面積・粒子数とも明らかに基板アルミの方が大きくなっている。滅菌試験では析出は見られない。

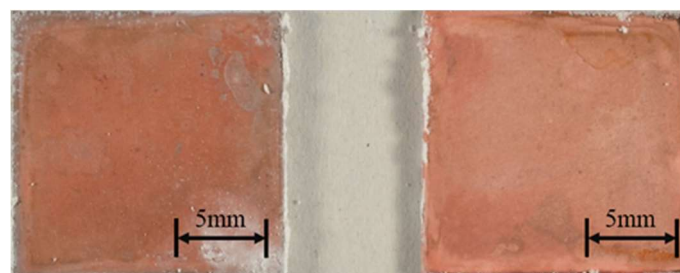
図 3.30 に実験 4 回分の粒子面積と析出した銅粒子の平均粒子直径の関係を示す。無酸素銅同士の滅菌試験は析出が見られなかったため示していない。どの条件も析出面積による平均粒子直径の大きな変動は見られない。

ここで、図 3.31 に SEM 観察によって無酸素銅同士の有菌試験の 4 週目に確認された粒子、図 3.32 に SEM 観察によって基板アルミの滅菌試験の 4 週目に確認された粒子、図 3.33 に SEM 観察によって基板アルミの有菌試験の 4 週目に確認された粒子を示す。無酸素銅同士の SEM 写真を見ても粒子直径は  $5\sim 10\mu\text{m}$  程度と、グラフとおおよそ一致し、基板アルミの滅菌でも粒子直径は  $5\sim 10\mu\text{m}$  程度であり、グラフとおおよそ一致する。しかし基板アルミの有菌では SEM 写真で見ると粒子直径が  $2\sim 5\mu\text{m}$  程度と、グラフと一致しない。これは図 3.31 や図 3.32 に対して図 3.33 を比較してもわかるように、基板アルミの有菌で得られた粒子は非常に小さく、密集して析出しているため、隣り合った粒子がまとめて 1 つの粒子として数えられてしまっていることが原因と考えられる。

今回の実験結果より、マスク板に無酸素銅、基板にアルミニウムを用いる実験の有菌試験では無酸素銅同士と比較してかなり多くの析出が確認され、今まで行ってきた実験の中で最も多くの析出量が確認された。また、それは微生物の作用によって促進されていることがわかった。

表 3.2 基板アルミフィルタ側表面粗さ 1.6 $\mu\text{m}$  と無酸素銅同士の有菌および滅菌試験の試験条件 (C1020-1/2H, A1050-H24)

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)					
1.6Cu1.6F 1.6Al1.6-15C	有菌 海水	タグボッ クス内	研磨面 $R_z=1.6$ $\mu\text{m}$	研磨面 $R_z=1.6$ $\mu\text{m}$	1 枚	22.9～ 26.7℃	5 日	22.9～ 27.5℃	2～4 週間
			研磨面 $R_z=1.6$ $\mu\text{m}$	研磨面 $R_z=1.6$ $\mu\text{m}$					
1.6Cu1.6F 1.6Al1.6-15C	滅菌 海水	タグボッ クス内	研磨面 $R_z=1.6$ $\mu\text{m}$	研磨面 $R_z=1.6$ $\mu\text{m}$	1 枚	22.9～ 26.7℃	5 日	22.9～ 27.5℃	2～4 週間
			研磨面 $R_z=1.6$ $\mu\text{m}$	研磨面 $R_z=1.6$ $\mu\text{m}$					
1.6Cu1.6F 1.6Cu1.6-15C	有菌 海水	タグボッ クス内	研磨面 $R_z=1.6$ $\mu\text{m}$	研磨面 $R_z=1.6$ $\mu\text{m}$	1 枚	22.9～ 26.7℃	5 日	22.9～ 27.5℃	2～4 週間
			研磨面 $R_z=1.6$ $\mu\text{m}$	研磨面 $R_z=1.6$ $\mu\text{m}$					
1.6Cu1.6F 1.6Cu1.6-15C	滅菌 海水	タグボッ クス内	研磨面 $R_z=1.6$ $\mu\text{m}$	研磨面 $R_z=1.6$ $\mu\text{m}$	1 枚	22.9～ 26.7℃	5 日	22.9～ 27.5℃	2～4 週間
			研磨面 $R_z=1.6$ $\mu\text{m}$	研磨面 $R_z=1.6$ $\mu\text{m}$					

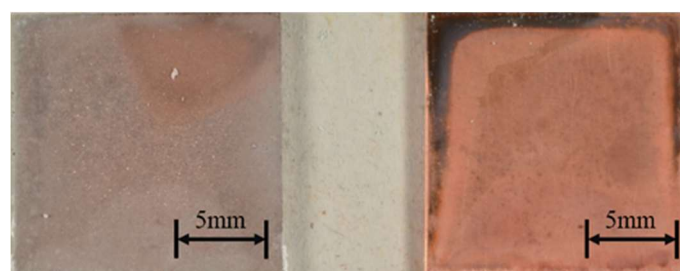


(a)基板

(b)マスク板

図 3.14 試験後の試験片写真

(基板アルミフィルタ側表面粗さ  $1.6\mu\text{m}$ , 有菌試験, 試験期間 28 日)

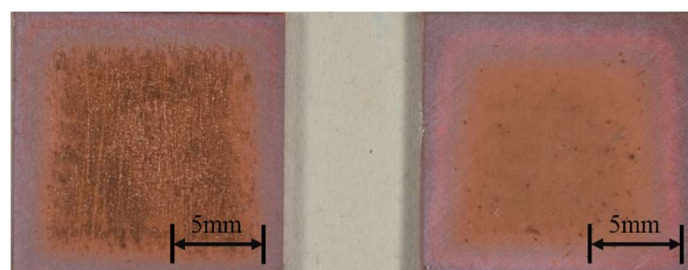


(a)基板

(b)マスク板

図 3.15 試験後の試験片写真

(基板アルミフィルタ側表面粗さ  $1.6\mu\text{m}$ , 滅菌試験, 試験期間 28 日)

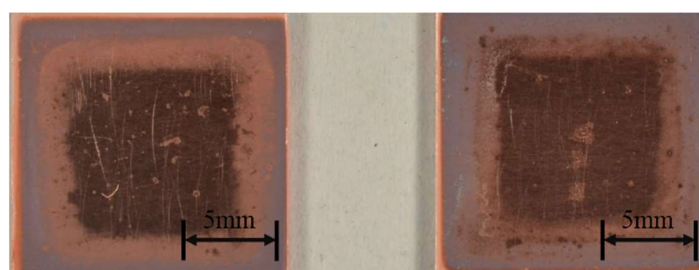


(a)基板

(b)マスク板

図 3.16 試験後の試験片写真

(無酸素銅同士フィルタ側表面粗さ  $1.6\mu\text{m}$ , 有菌試験, 試験期間 28 日)



(a)基板

(b)マスク板

図 3.17 試験後の試験片写真

(無酸素銅同士フィルタ側表面粗さ  $1.6\mu\text{m}$ , 滅菌試験, 試験期間 28 日)

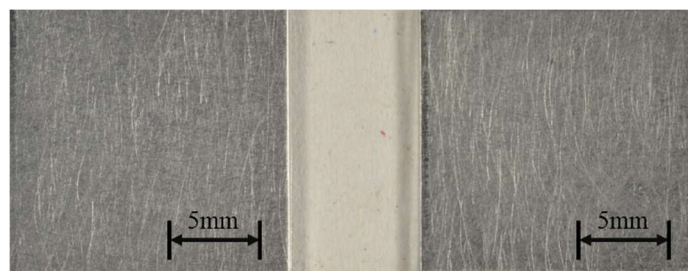


図 3.18 試験前のアルミニウム表面粗さ  $1.6\mu\text{m}$  の試験片写真

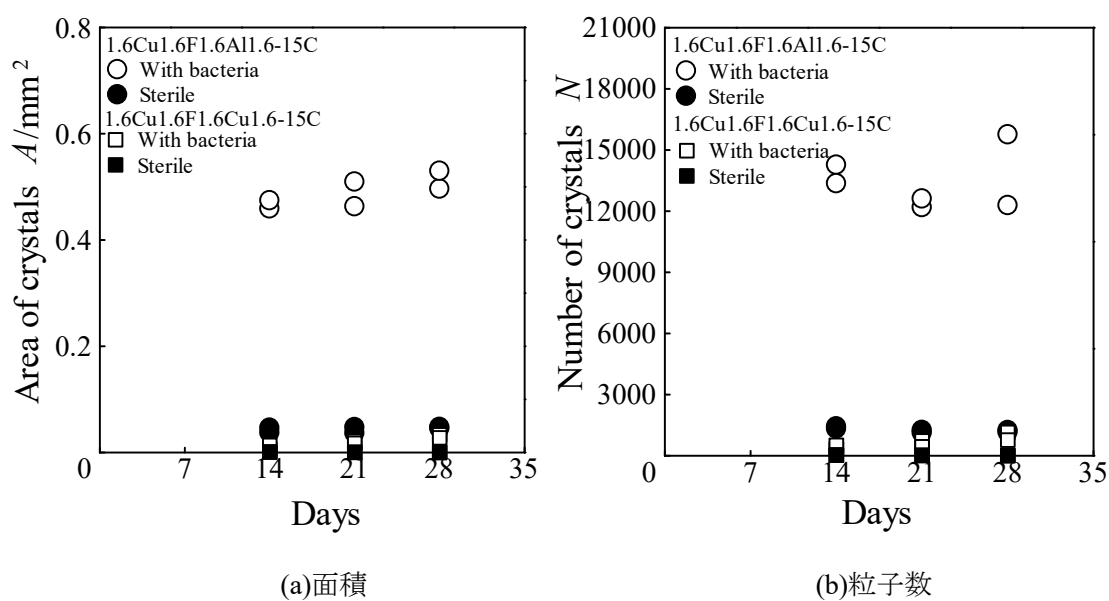


図 3.19 粒子面積および粒子数(基板アルミフィルタ側表面粗さ  $1.6\mu\text{m}$ , 1 回目)

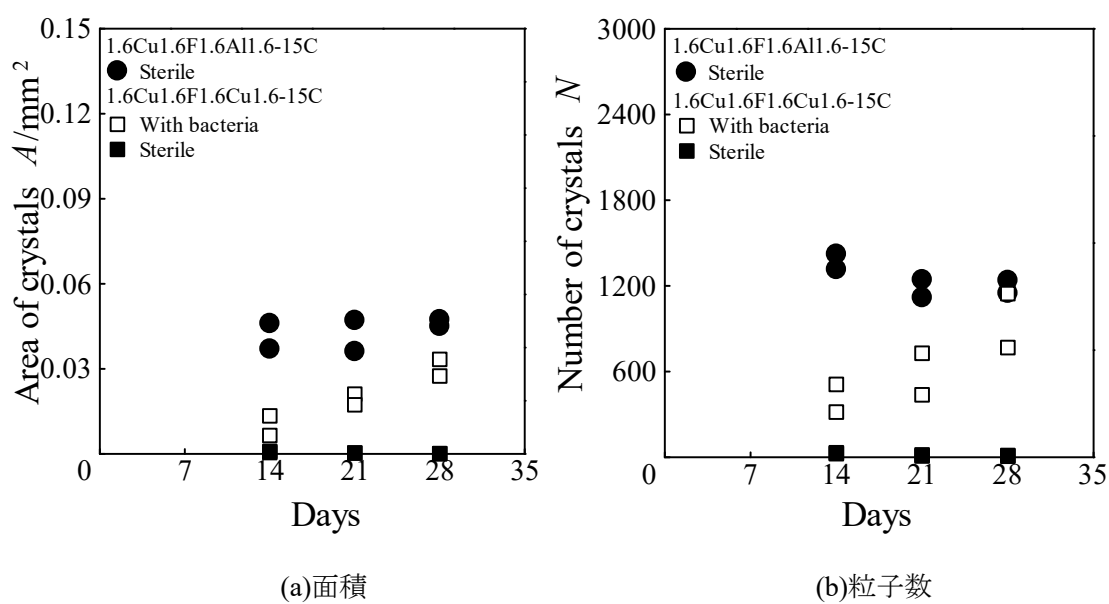


図 3.20 基板アルミの有菌試験を除いた粒子面積および粒子数  
(基板アルミフィルタ側表面粗さ  $1.6\mu\text{m}$ , 1 回目)

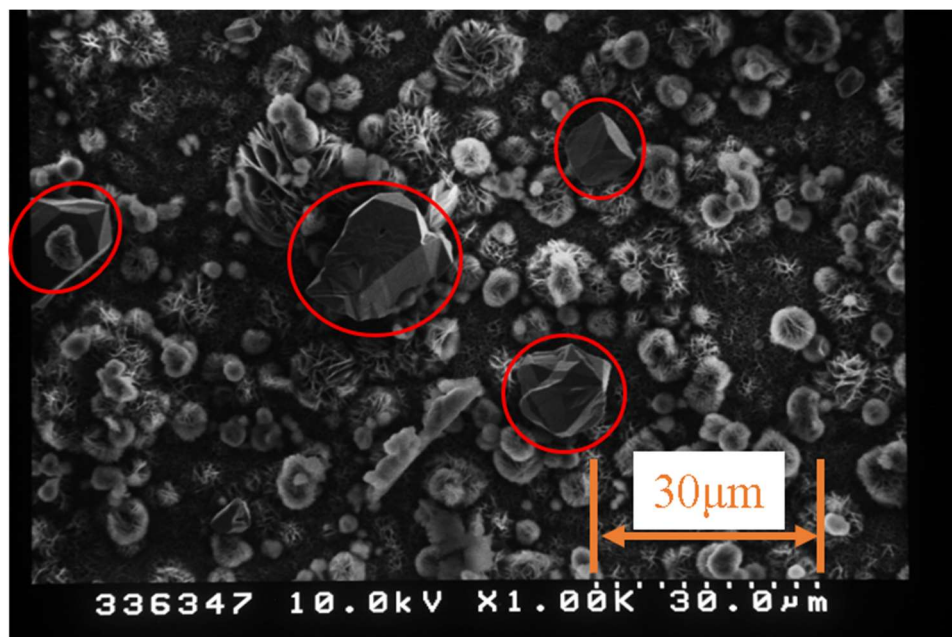


図 3.21 SEM によって撮影した試験後の基板表面  
(基板アルミフィルタ側表面粗さ  $1.6\mu\text{m}$ , 滅菌試験, 試験期間 28 日)

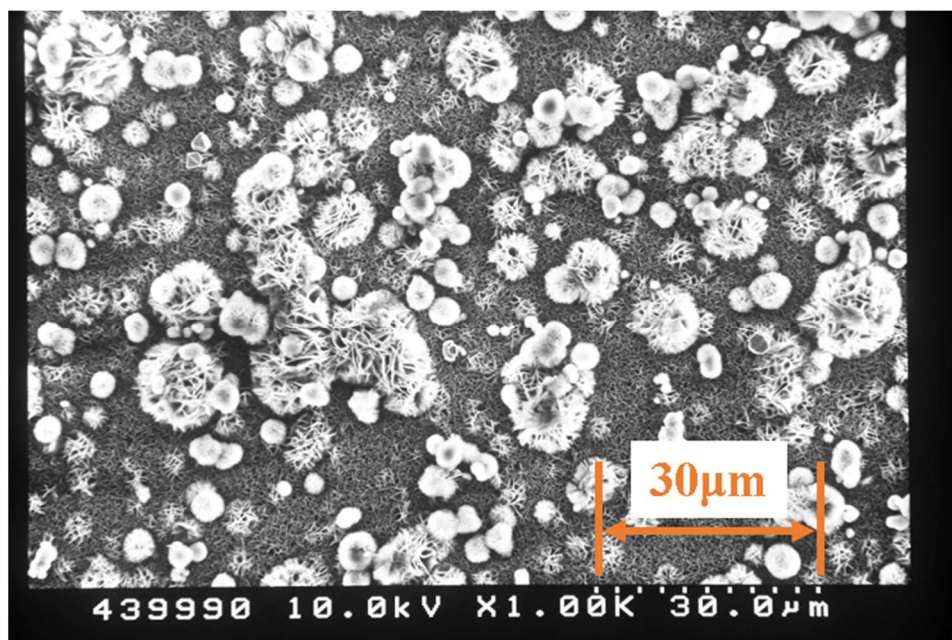


図 3.22 SEM によって撮影した滅菌直後のアルミニウム板表面

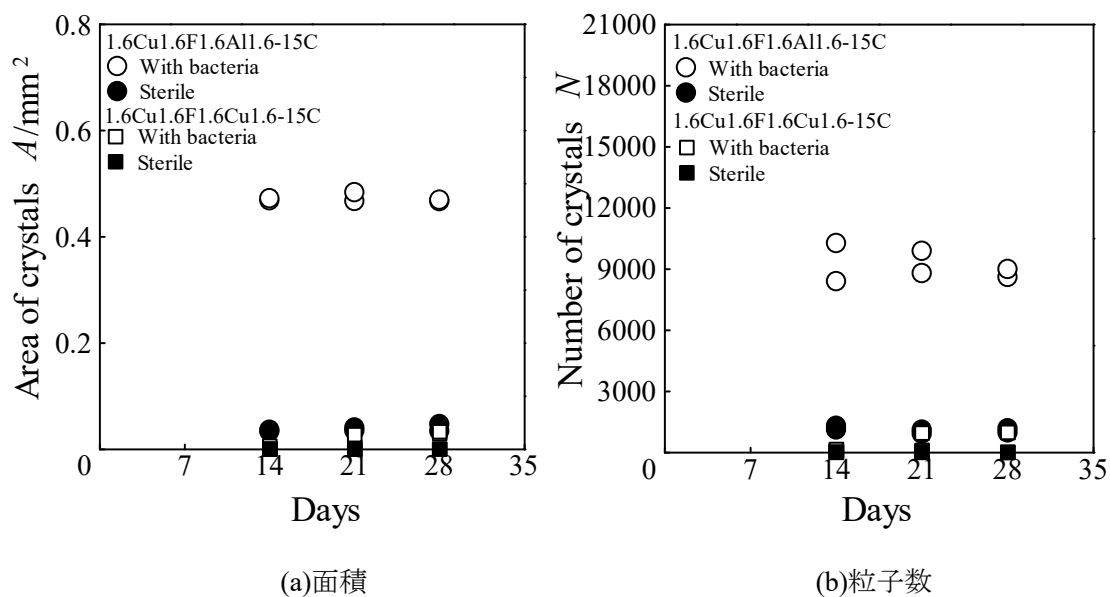


図 3.23 粒子面積および粒子数(基板アルミフィルタ側表面粗さ  $1.6\mu\text{m}$ , 2 回目)

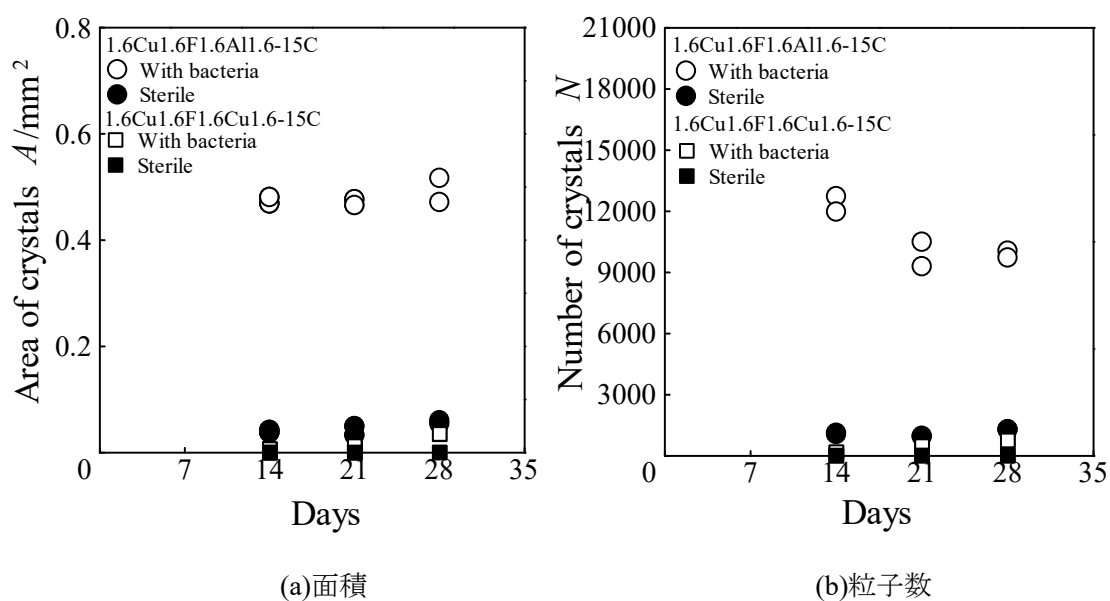


図 3.24 粒子面積および粒子数(基板アルミフィルタ側表面粗さ  $1.6\mu\text{m}$ , 3 回目)

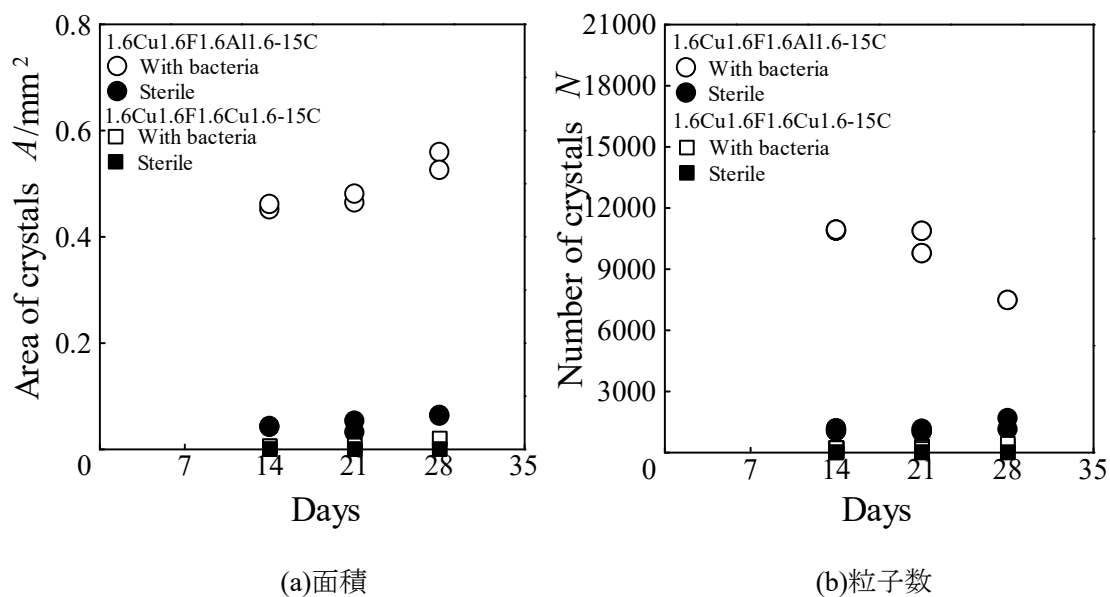


図 3.25 粒子面積および粒子数(基板アルミフィルタ側表面粗さ  $1.6\mu\text{m}$ , 4 回目)

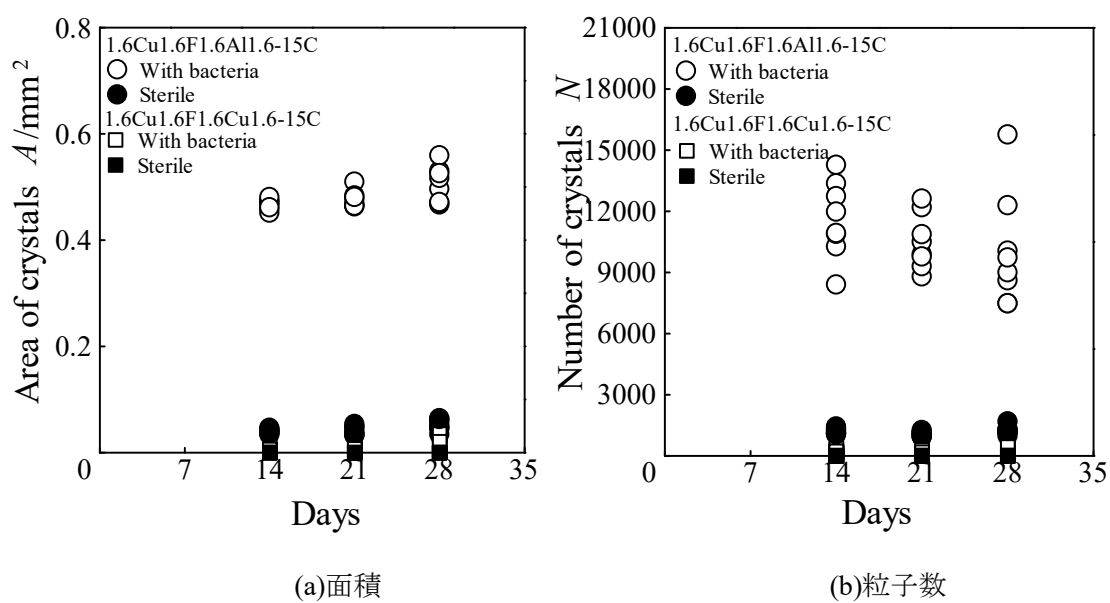


図 3.26 粒子面積および粒子数(基板アルミフィルタ側表面粗さ  $1.6\mu\text{m}$ , まとめ)

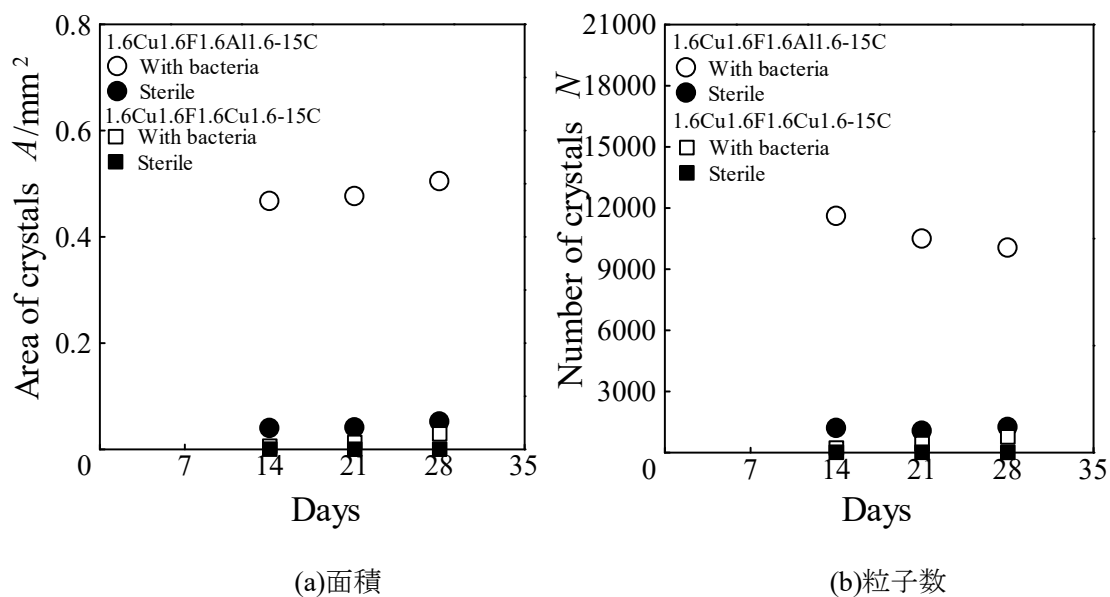


図 3.27 粒子面積および粒子数 (基板アルミフィルタ側表面粗さ  $1.6\mu\text{m}$ , 平均値)

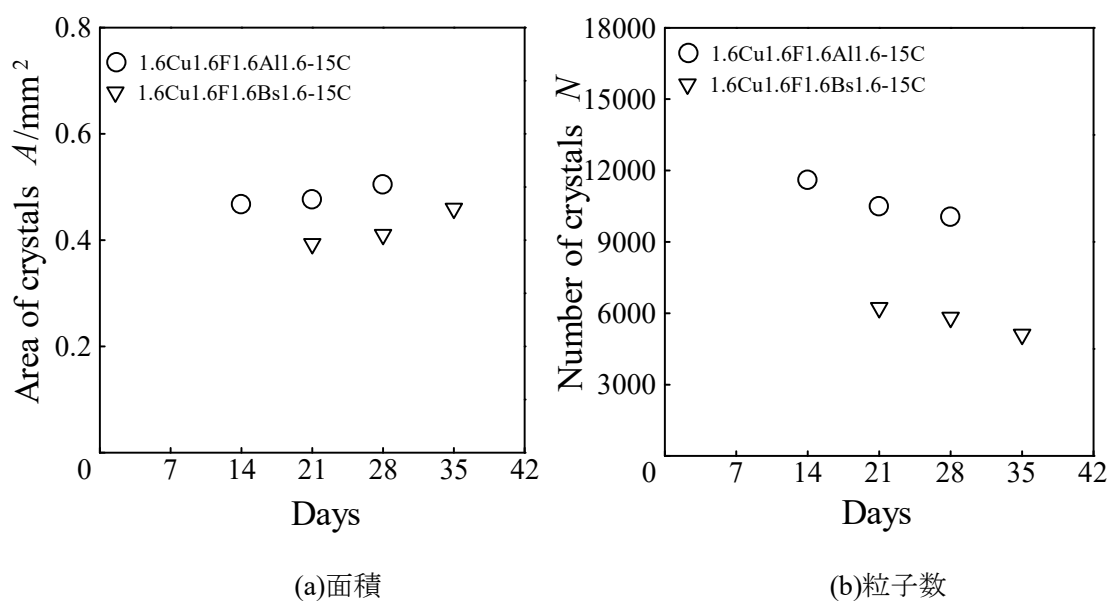


図 3.28 粒子面積および粒子数  
(基板アルミ有菌と基板真鍮有菌の比較, 平均値)



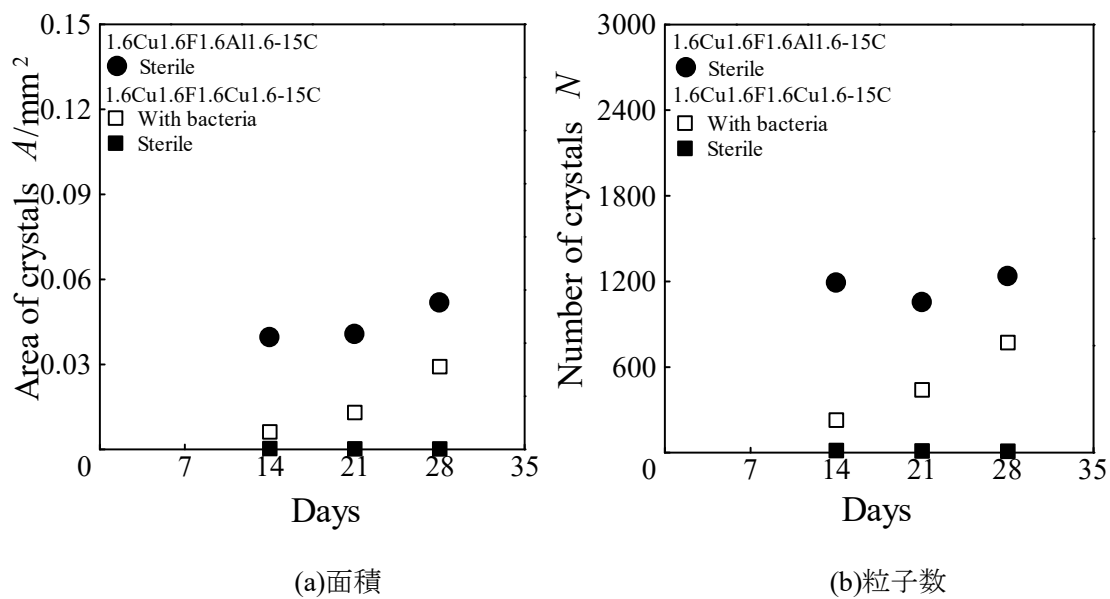


図 3.29 基板アルミの有菌試験を除いた粒子面積および粒子数  
(基板アルミフィルタ側表面粗さ  $1.6\mu\text{m}$ , 平均値)

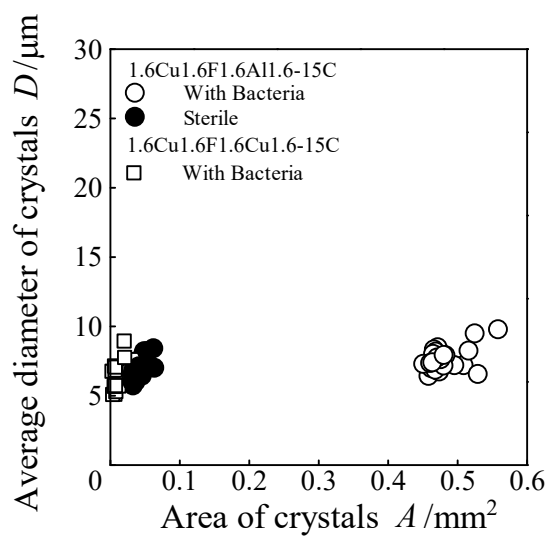


図 3.30 粒子面積と平均粒子直径 (基板アルミフィルタ側表面粗さ  $1.6\mu\text{m}$ )

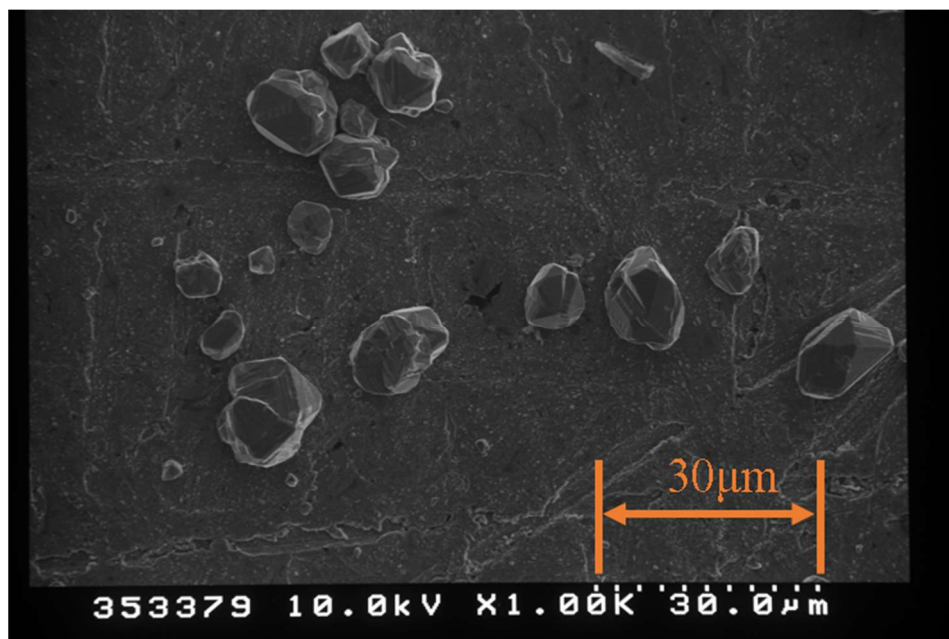


図 3.31 試験後基板上で確認された粒子  
(無酸素銅同士フィルタ側表面粗さ  $1.6\mu\text{m}$ , 基板, 有菌試験, 試験期間 28 日)

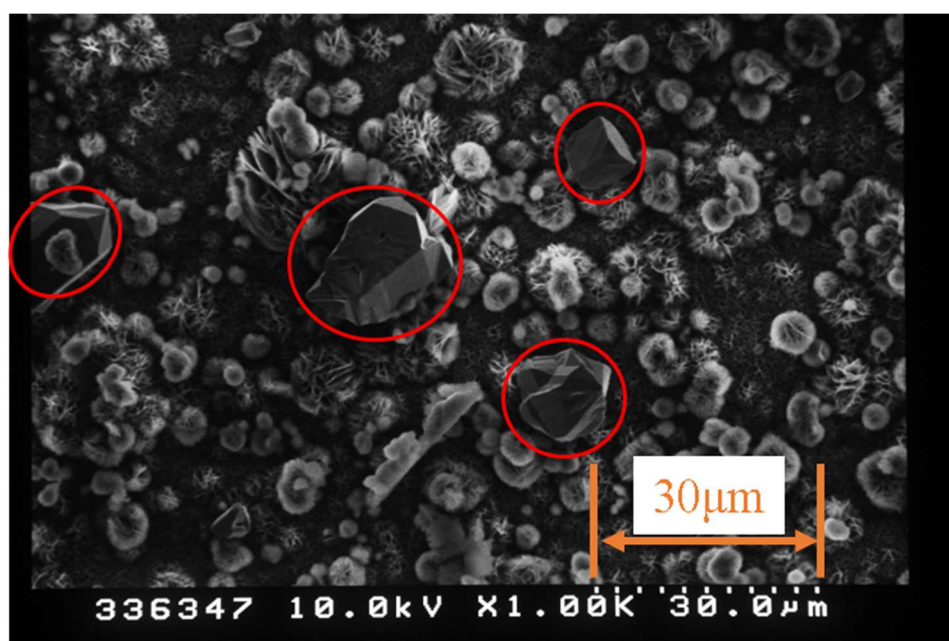


図 3.32 試験後の基板上で確認された粒子  
(基板アルミフィルタ側表面粗さ  $1.6\mu\text{m}$ , 滅菌試験, 試験期間 28 日)

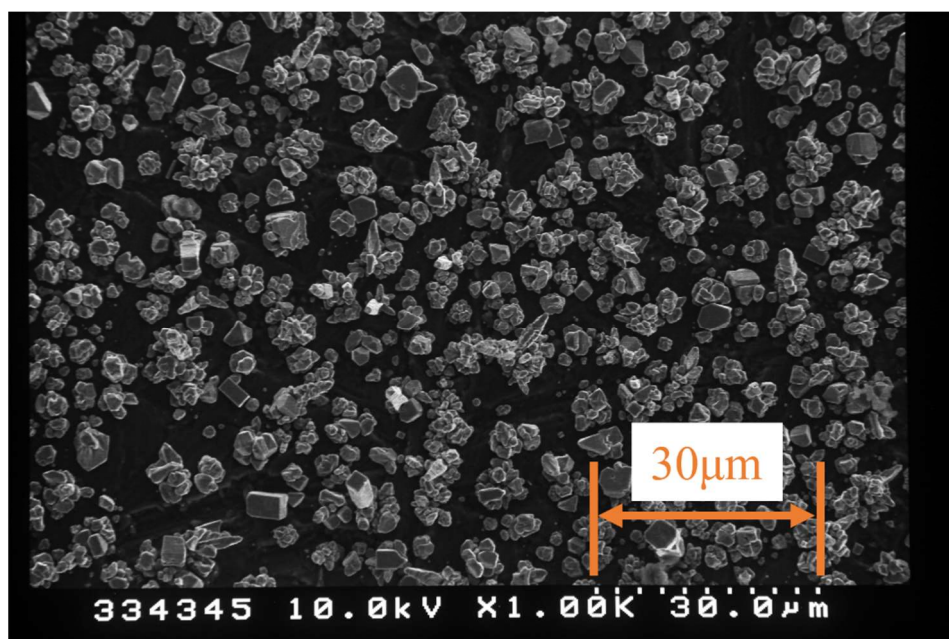


図 3.33 試験後の基板上で確認された粒子  
(基板アルミフィルタ側表面粗さ  $1.6\mu\text{m}$ , 基板, 有菌試験, 試験期間 28 日)

### 3.2.2 マスク板がアルミニウムの場合

基板アルミ試験において多くの析出が確認されたため, その基板とマスク板を入れ替えた条件においてどのくらいの析出が得られるか, また基板側とマスク板側どちらに析出するかを確認するために基板を無酸素銅, マスク板をアルミニウムとした試験を行った.

#### 3.2.2.1 実験条件

マスク板にアルミニウム, 基板に無酸素銅を用いて, それぞれの表面粗さを海水側, フィルタ側共に  $R_z=1.6\mu\text{m}$  としたものをマスク板アルミフィルタ側表面粗さ  $1.6\mu\text{m}$  とした. 比較条件として無酸素銅同士も同様に試験を行った. 試験条件を表 3.3 に示す.

#### 3.2.2.2 実験結果および考察

図 3.34 にマスク板アルミフィルタ側表面粗さ  $1.6\mu\text{m}$  の有菌試験後の試験片写真, 図 3.35 にマスク板アルミフィルタ側表面粗さ  $1.6\mu\text{m}$  の滅菌試験後の試験片写真, 図 3.36 に無酸素銅同士の有菌試験後の試験片写真, 図 3.37 に無酸素銅同士の滅菌試験後の試験片写真を示す. マスク板アルミの有菌試験ではマスク板側のアルミに析出が見られる. マスク板が基板に近い色をしているが, これは析出した粒子の色である. 基板・マスク板共に腐食はほぼ見られない. 滅菌試験では基板の外周部に少し黒い腐食が見られ, マスク板は試験前のアルミニウムに近い色をしている. 無酸素銅同士の有菌試験ではマスク板に全体的な腐食が見られ, 基板側にのみ粒子の析出が見られる. マスク板側では析出が確認できない. 滅菌試験は

基板，マスク板共に中心部は海水に浸す前の状態とほぼ同様の状態が保持されている．また，基板，マスク板共に粒子の析出は見られない．

図 3.38 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．マスク板アルミフィルタ側表面粗さ  $1.6\mu\text{m}$  では基板側ではなくマスク板側に析出するため，マスク板側を測定した．マスク板アルミの有菌試験では多くの析出が見られるが，その析出面積は基板アルミフィルタ側表面粗さ  $1.6\mu\text{m}$  の有菌試験と比べると少し少なく，粒子数は同程度である．また，滅菌試験では析出面積，粒子数ともに基板アルミフィルタ側表面粗さ  $1.6\mu\text{m}$  の滅菌試験より小さく，その量は無酸素銅同士の有菌試験と同程度か少し多い程度である．このことがよくわかるように図 3.39 にそれぞれの条件を比較したグラフを示す．無酸素銅同士では有菌試験で析出が見られ，マスク板アルミの有菌試験と比較すると粒子面積，粒子数ともマスク板アルミの方が明らかに大きくなっている．滅菌試験では析出は見られない．

図 3.40 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 回目と同様の傾向が見られる．

図 3.41 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．1，2 回目と同様の傾向が見られる．

図 3.42 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．1～3 回目と同様の傾向が見られる．

図 3.43 に実験 4 回分の試験結果のまとめを，図 3.44 に実験 4 回分の平均値を示す．マスク板アルミの有菌試験では多くの析出が見られるが，その析出面積は基板アルミフィルタ側表面粗さ  $1.6\mu\text{m}$  の有菌試験と比べると少し少なく，粒子数は同程度である．また，滅菌試験では析出面積，粒子数ともに基板アルミフィルタ側表面粗さ  $1.6\mu\text{m}$  の滅菌試験より小さく，その量は無酸素銅同士の有菌試験と同程度か少し多い程度である．このことがよくわかるように図 3.45 にそれぞれの条件を比較したグラフを示す．無酸素銅同士では有菌試験で析出が見られ，マスク板アルミの有菌試験と比較すると粒子面積，粒子数ともマスク板アルミの方が明らかに大きくなっている．滅菌試験では析出は見られない．

図 3.46 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．粒子サイズはどれもほぼ同じ程度という結果になっているが，これは基板アルミフィルタ側表面粗さ  $0.05\mu\text{m}$  試験と同様の理由で，マスク板アルミの有菌条件では粒子はとても小さくなっている．

図 3.47 にマスク板アルミの 4 週目にマスク板で確認された粒子の SEM 画像を示す．図より実際の粒子のサイズは  $1\sim 5\mu\text{m}$  と，平均して  $3\mu\text{m}$  程度であり，それらが隣り合って析出している場所があることがわかる．

図 3.48 に無酸素銅同士の 4 週目に基板で確認された粒子の SEM 画像，図 3.49 にマスク板アルミの滅菌試験で 3 週目にマスク板で確認された粒子の SEM 画像を示す．図より実際の粒子のサイズは無酸素銅同士で  $9\mu\text{m}$  程度，マスク板アルミの滅菌で  $5\sim 9\mu\text{m}$  程度であり，グラフとほぼ一致することがわかる．

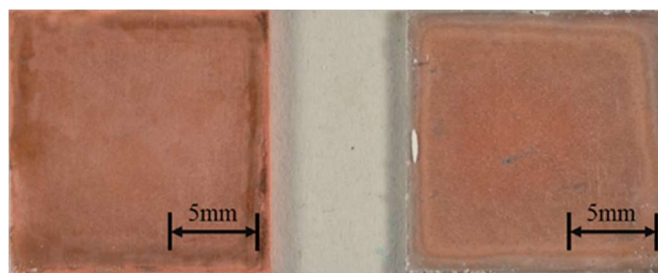
今回の結果より、マスク板をアルミニウムにするとマスク板側に析出したことから、無酸素銅とアルミニウムの組み合わせでは必ずアルミニウム側に粒子が析出することがわかった。アルミニウムでは表面に不動態被膜が生成されるためイオン化しにくく、無酸素銅から銅イオンが溶け出してそれを微生物が銅イオン濃度の低い金属側に析出させていると考えられる。またアルミニウムはマスク板側よりも基板側にする方が析出量が多いことがわかった。これは真鍮と無酸素銅の組み合わせと同様の傾向である。

りん青銅，真鍮，アルミニウムと無酸素銅の組み合わせ試験の結果をまとめると

- ① 基板りん青銅の有菌試験，基板真鍮，マスク板真鍮，基板アルミ，マスク板アルミではそれぞれ無酸素銅ではない側に析出が見られ，マスク板りん青銅，基板りん青銅の滅菌試験では無酸素銅側に析出が見られる。
- ② 基板りん青銅，基板真鍮，マスク板真鍮，基板アルミ，マスク板アルミでは滅菌試験で析出が減少するが，マスク板りん青銅では析出が増加する。

表 3.3 マスク板アルミと無酸素銅同士の有菌および滅菌試験の試験条件  
(C1020-1/2H, A1050-H24)

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)					
1.6Al1.6F 1.6Cu1.6-15C	有菌 海水	タグボッ クス内	研磨面 $Rz=1.6$ $\mu\text{m}$	研磨面 $Rz=1.6$ $\mu\text{m}$	1 枚	25.8～ 27.0℃	5 日	24.3～ 28.0℃	2～4 週間
			研磨面 $Rz=1.6$ $\mu\text{m}$	研磨面 $Rz=1.6$ $\mu\text{m}$					
1.6Al1.6F 1.6Cu1.6-15C	滅菌 海水	タグボッ クス内	研磨面 $Rz=1.6$ $\mu\text{m}$	研磨面 $Rz=1.6$ Mm	1 枚	25.8～ 27.0℃	5 日	24.3～ 28.0℃	2～4 週間
			研磨面 $Rz=1.6$ $\mu\text{m}$	研磨面 $Rz=1.6$ $\mu\text{m}$					
1.6Cu1.6F 1.6Cu1.6-15C	有菌 海水	タグボッ クス内	研磨面 $Rz=1.6$ $\mu\text{m}$	研磨面 $Rz=1.6$ $\mu\text{m}$	1 枚	25.8～ 27.0℃	5 日	24.3～ 28.0℃	2～4 週間
			研磨面 $Rz=1.6$ $\mu\text{m}$	研磨面 $Rz=1.6$ $\mu\text{m}$					
1.6Cu1.6F 1.6Cu1.6-15C	滅菌 海水	タグボッ クス内	研磨面 $Rz=1.6$ $\mu\text{m}$	研磨面 $Rz=1.6$ $\mu\text{m}$	1 枚	25.8～ 27.0℃	5 日	24.3～ 28.0℃	2～4 週間
			研磨面 $Rz=1.6$ $\mu\text{m}$	研磨面 $Rz=1.6$ $\mu\text{m}$					

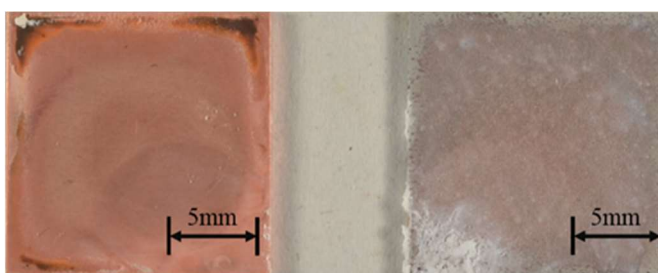


(a)基板

(b)マスク板

図 3.34 試験後の試験片写真

(マスク板アルミフィルタ側表面粗さ  $1.6\mu\text{m}$ , 有菌試験, 試験期間 28 日)

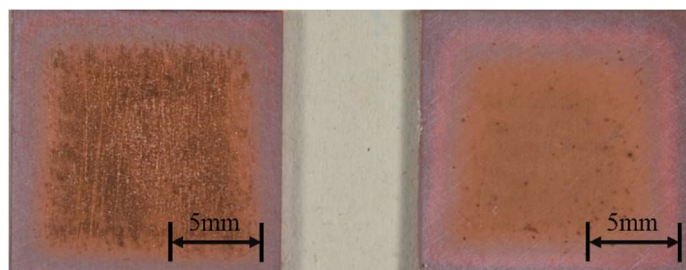


(a)基板

(b)マスク板

図 3.35 試験後の試験片写真

(マスク板アルミフィルタ側表面粗さ  $1.6\mu\text{m}$ , 滅菌試験, 試験期間 28 日)

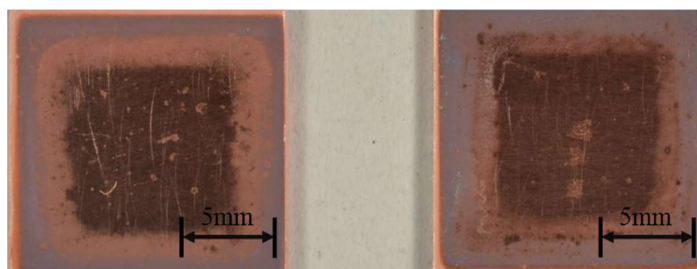


(a)基板

(b)マスク板

図 3.36 試験後の試験片写真

(無酸素銅同士フィルタ側表面粗さ  $1.6\mu\text{m}$ , 有菌試験, 試験期間 28 日)



(a)基板

(b)マスク板

図 3.37 試験後の試験片写真

(無酸素銅同士フィルタ側表面粗さ  $1.6\mu\text{m}$ , 滅菌試験, 試験期間 28 日)



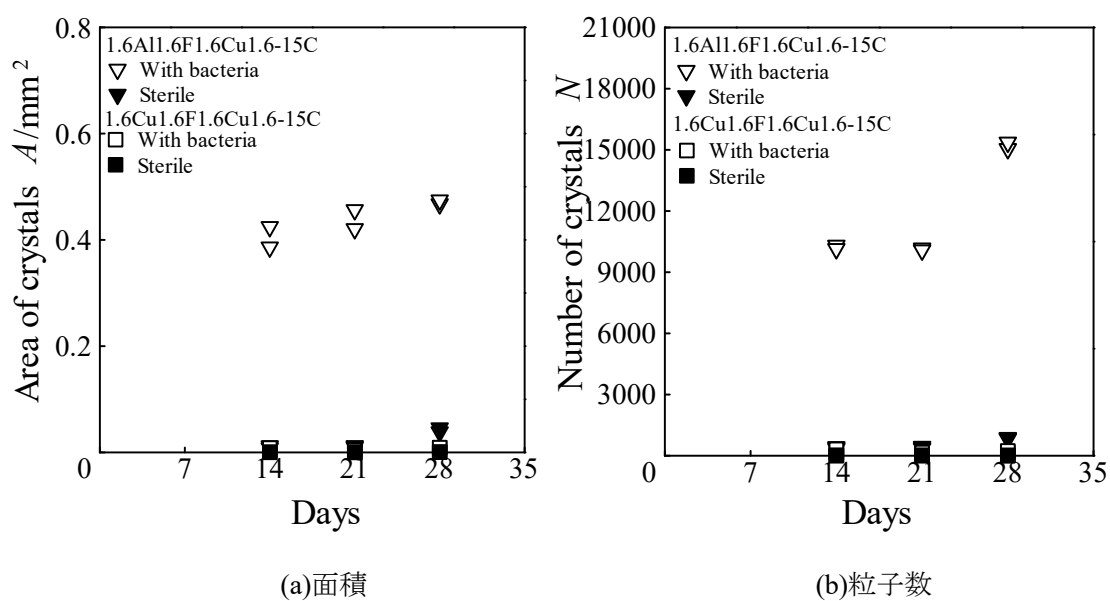


図 3.38 粒子面積および粒子数(マスク板アルミフィルタ側表面粗さ  $1.6\mu\text{m}$ , 1 回目)

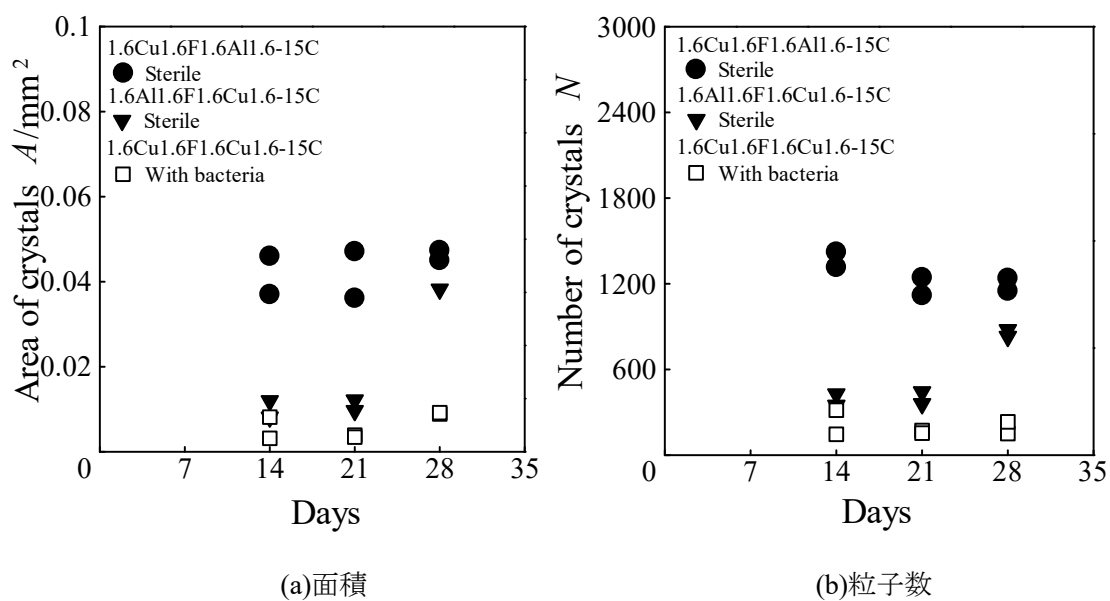


図 3.39 粒子面積および粒子数

(基板アルミ滅菌, マスク板アルミ滅菌, 無酸素銅同士有菌, 1 回目)

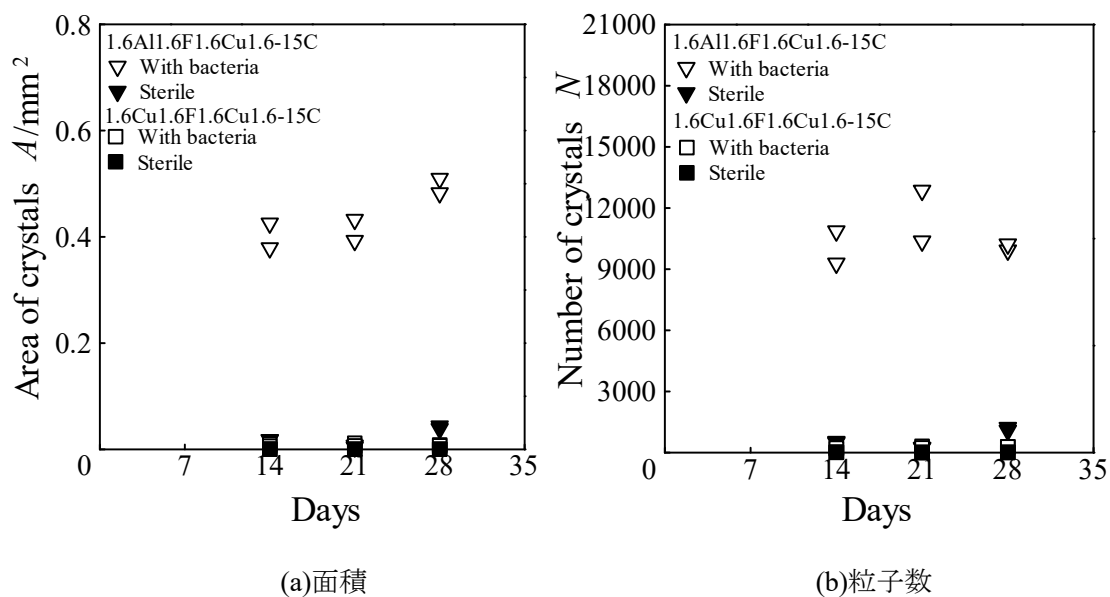


図 3.40 粒子面積および粒子数(マスク板アルミフィルタ側表面粗さ  $1.6\mu\text{m}$ , 2 回目)

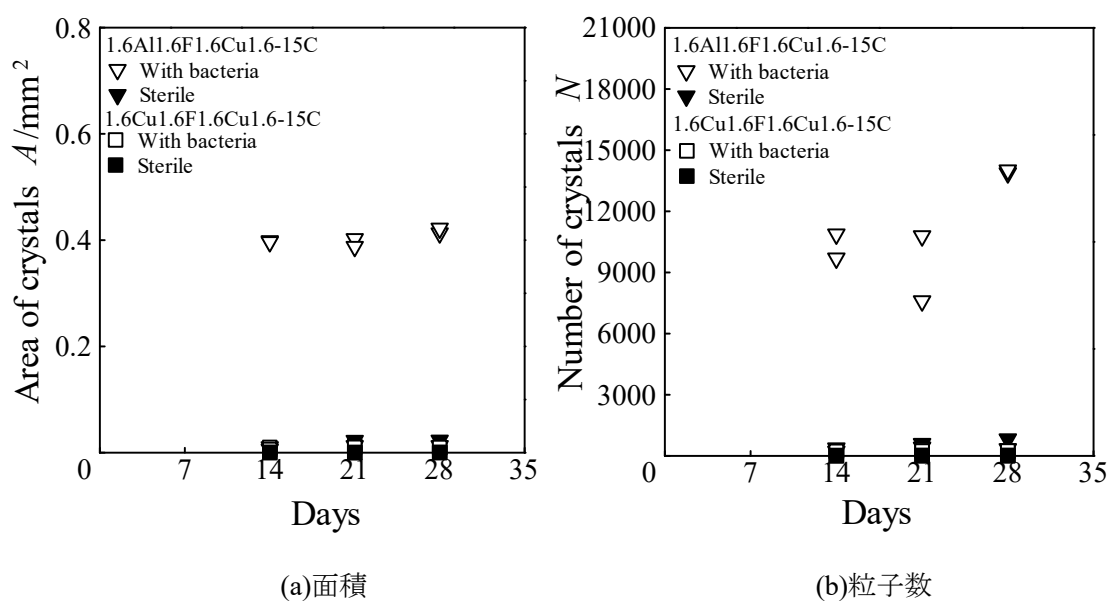


図 3.41 粒子面積および粒子数(マスク板アルミフィルタ側表面粗さ  $1.6\mu\text{m}$ , 3 回目)

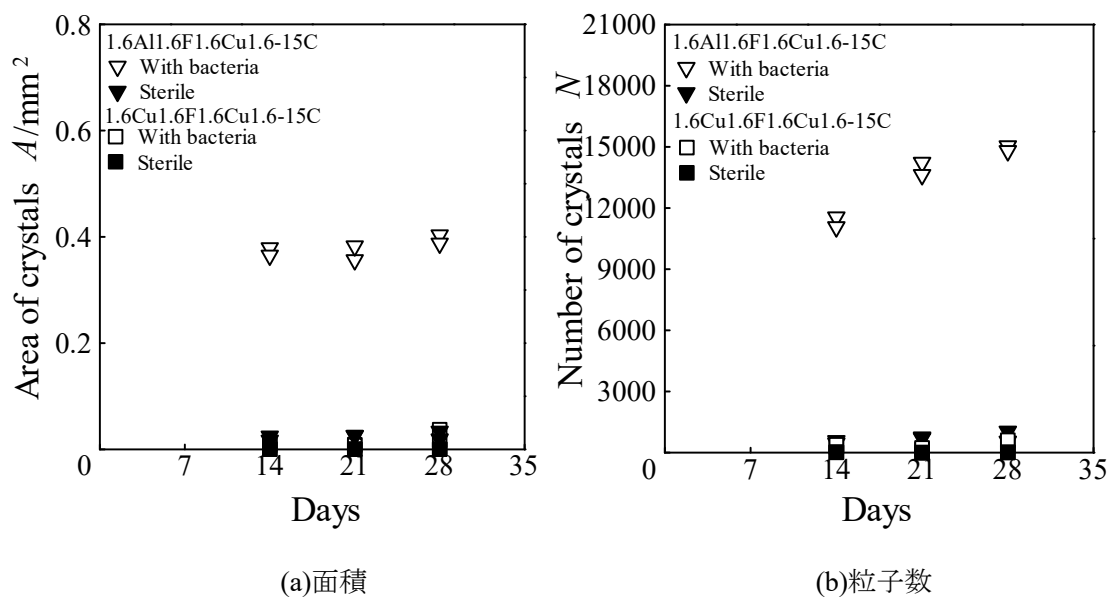


図 3.42 粒子面積および粒子数(マスク板アルミフィルタ側表面粗さ  $1.6\mu\text{m}$ , 4 回目)

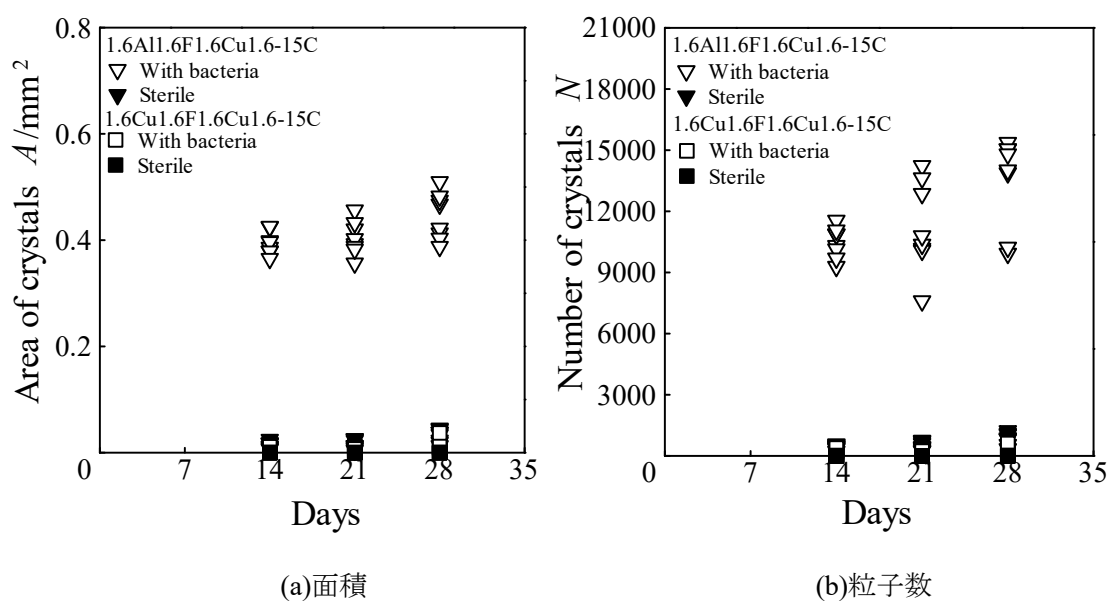


図 3.43 粒子面積および粒子数(マスク板アルミフィルタ側表面粗さ  $1.6\mu\text{m}$ , まとめ)

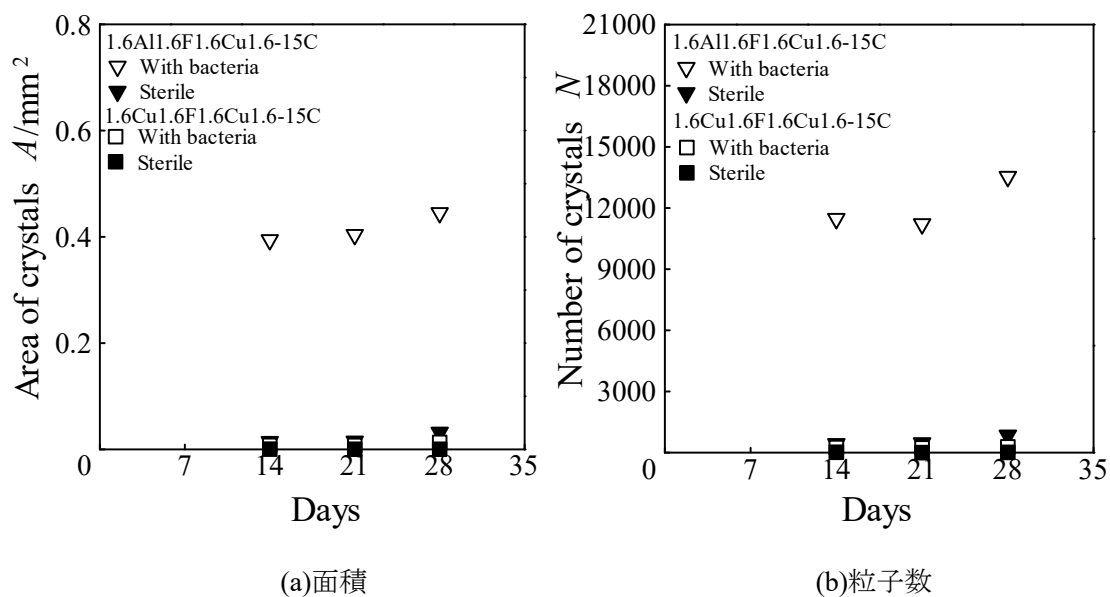


図 3.44 粒子面積および粒子数(マスク板アルミフィルタ側表面粗さ 1.6 $\mu\text{m}$ , 平均値)

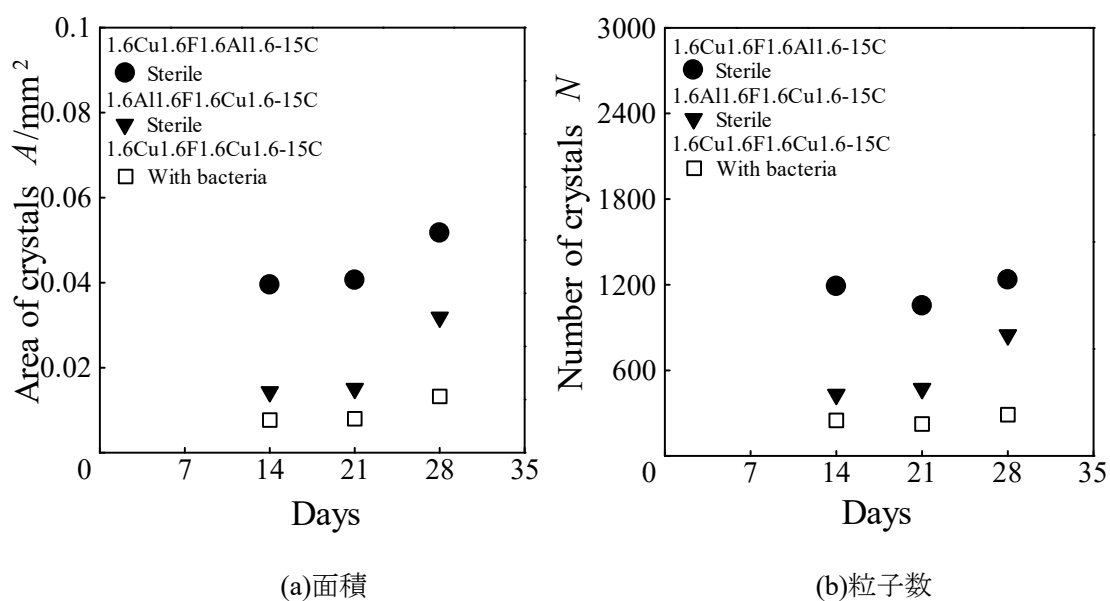


図 3.45 粒子面積および粒子数

(基板アルミ滅菌, マスク板アルミ滅菌, 無酸素銅耐性有菌, 平均値)

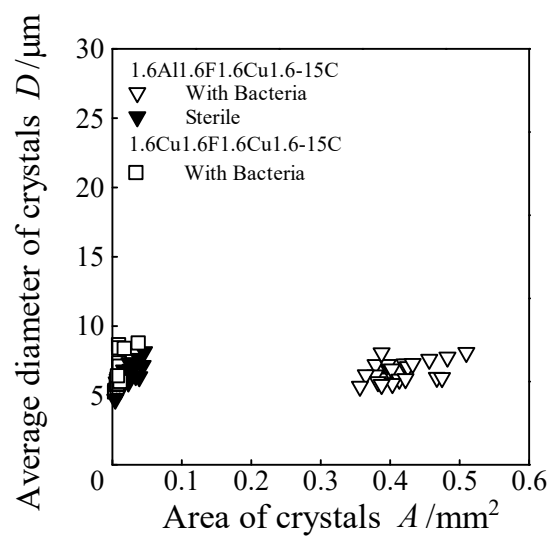


図 3.46 粒子面積と平均粒子直径 (マスク板アルミフィルタ側表面粗さ  $1.6\mu\text{m}$ )

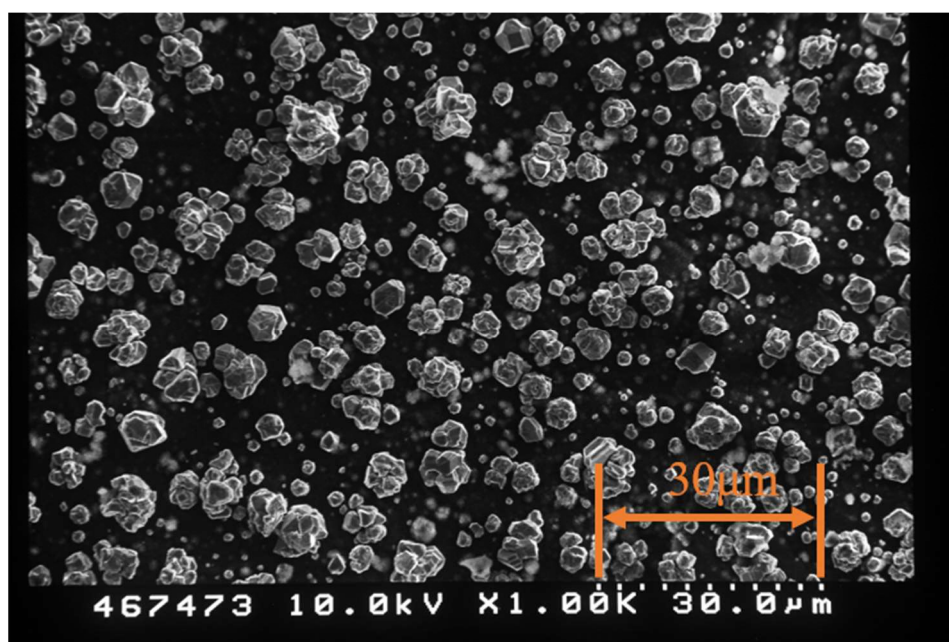


図 3.47 SEM によって撮影した試験後の基板表面  
(マスク板アルミフィルタ側表面粗さ  $1.6\mu\text{m}$ , 有菌試験, 試験期間 28 日)

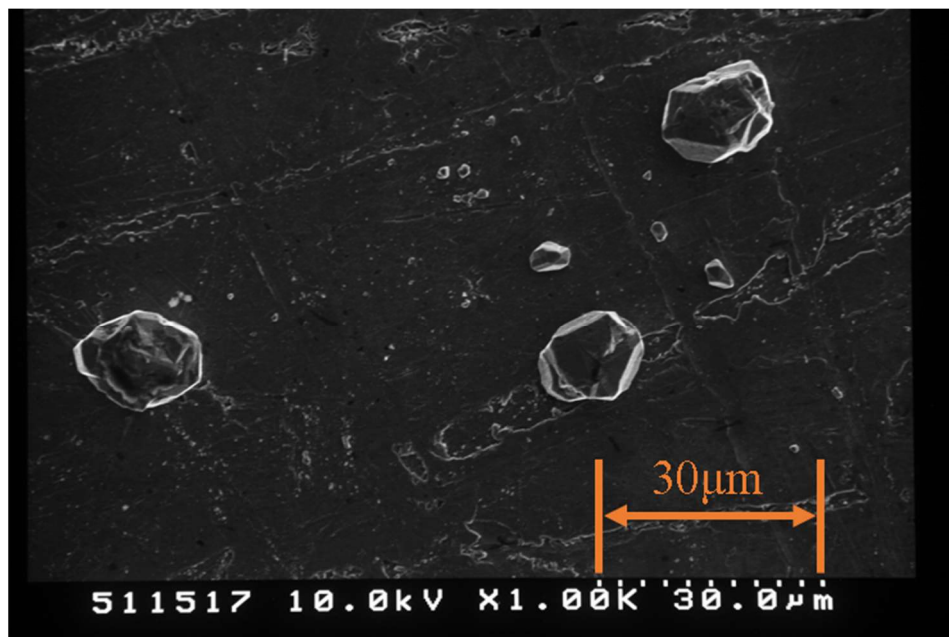


図 3.48 SEM によって撮影した試験後の基板上の画像  
(無酸素銅同士，有菌試験，試験期間 28 日)

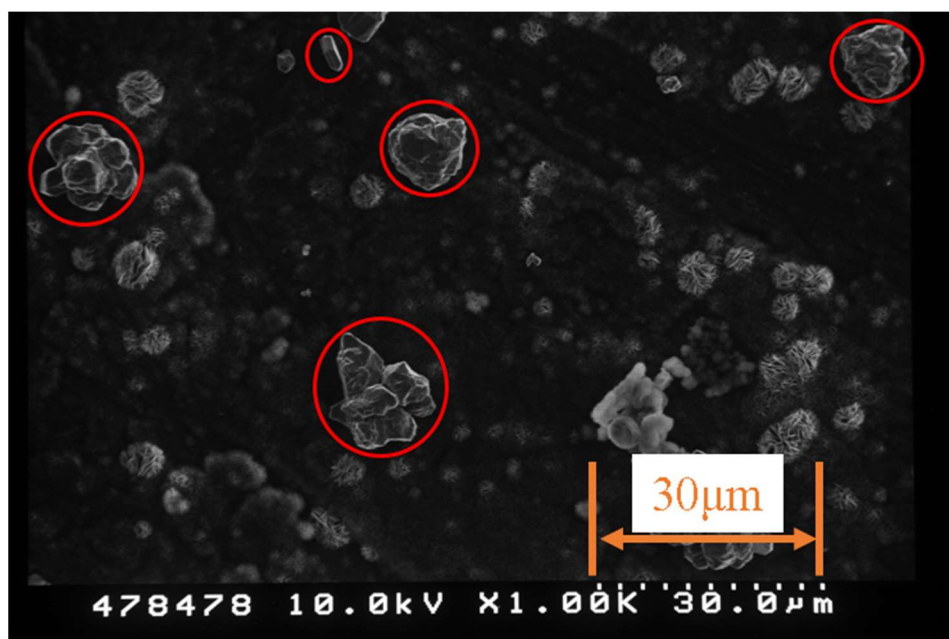


図 3.49 SEM によって撮影した試験後の基板表面  
(マスク板アルミフィルタ側表面粗さ 1.6μm，滅菌試験，試験期間 21 日)

### 3.3 フィルタ側表面粗さの影響

#### 3.3.1 マスク板が無酸素銅，基板がアルミニウムの場合

従来行ってきた MBD 試験ではフィルタ側表面粗さを小さくすると粒子の析出量が増加する傾向が見られたため，無酸素銅とアルミニウムの組み合わせでも同様の傾向が見られるか確かめるために試験を行った。

##### 3.3.1.1 実験条件

マスク板に無酸素銅，基板にアルミニウムを用いてそれぞれ海水側の表面粗さを  $R_z=1.6\mu\text{m}$ ，フィルタ側の表面粗さを  $R_z=0.05\mu\text{m}$  としたものを基板アルミフィルタ側表面粗さ  $0.05\mu\text{m}$  とし，フィルタ側表面粗さの影響を直接比較するために基板アルミフィルタ側表面粗さ  $1.6\mu\text{m}$  と基板アルミフィルタ側表面粗さ  $0.05\mu\text{m}$  を同時に行った。試験条件を表 3.4 に示す。

##### 3.3.1.2 実験結果および考察

図 3.50 に基板アルミフィルタ側表面粗さ  $0.05\mu\text{m}$  の有菌試験後の試験片写真，図 3.51 に基板アルミフィルタ側表面粗さ  $1.6\mu\text{m}$  の有菌試験後の試験片写真を示す。どちらの条件も試験片表面の見た目は大きく変わらず，基板側に析出が見られる。基板がマスク板の無酸素銅に近い色をしているが，これは析出した粒子の色である。基板・マスク板ともに腐食はほぼ見られない。

図 3.52 に 1 回目の試験で測定した粒子面積および粒子数を示す。粒子面積は表面粗さ  $0.05\mu\text{m}$  が大きく，粒子数は表面粗さ  $1.6\mu\text{m}$  が多いという結果になっている。

図 3.53 に基板アルミフィルタ側表面粗さ  $0.05\mu\text{m}$  の試験後の基板の金属顕微鏡画像，図 3.54 に基板アルミフィルタ側表面粗さ  $1.6\mu\text{m}$  の試験後の基板の金属顕微鏡画像を示す。これら 2 枚の画像より表面粗さ  $0.05\mu\text{m}$  の方がより粒子がはっきり観測できるため画像分析においてほぼすべての粒子を測定することができるのに対して，表面粗さ  $1.6\mu\text{m}$  ではそれが難しいことがわかる。

また，図 3.55 に基板アルミフィルタ側表面粗さ  $0.05\mu\text{m}$  の試験後の基板の SEM 画像，図 3.56 に基板アルミフィルタ側表面粗さ  $1.6\mu\text{m}$  の試験後の基板の SEM 画像を示す。これら 2 枚の画像から，金属顕微鏡写真では見た目に違いがあったが，実際は表面粗さの違いによって析出量や粒子サイズに大きな違いはないことがわかる。

図 3.57 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 回目と同様の傾向が見られる。

図 3.58 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。表面粗さ  $1.6\mu\text{m}$  の粒子数において減少傾向が見られるが，これも画像処理の影響であり実際には 1 回目と大きな違いはないと考える。

図 3.59 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。1～3 回目と同様の傾



向が見られる。

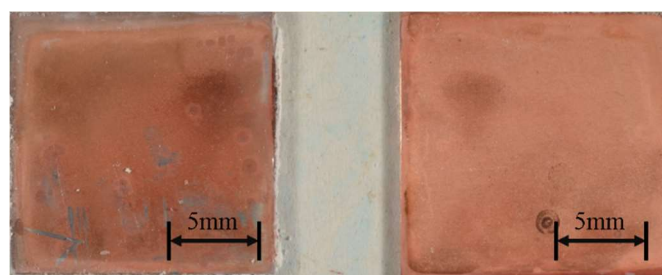
図 3.60 に実験 4 回分のまとめを，図 3.61 に実験 4 回分の平均値を示す．粒子面積は表面粗さ  $0.05\mu\text{m}$  が大きく，粒子数は表面粗さ  $1.6\mu\text{m}$  が多いが，これは 1 回目に説明したことが原因であり，SEM 画像より表面粗さの違いによって析出量や粒子サイズに大きな違いはないことを確認した。

図 3.62 に実験 4 回分の粒子面積と析出した粒子の平均粒子直径の関係を示す．両条件ともに 3.2.1 の基板アルミフィルタ側表面粗さ  $1.6\mu\text{m}$  と同様の理由で実際の粒子サイズよりも値が大きく出ている．これは図 3.55 と図 3.56 からわかる．また，表面粗さ  $1.6\mu\text{m}$  よりも表面粗さ  $0.05\mu\text{m}$  の方が少し粒子サイズが大きいとなっているが，これは図 3.53 と図 3.54 を見てもわかるように表面粗さ  $0.05\mu\text{m}$  の方がより粒子がはっきりと観測でき，隣り合った粒子が重なり 1 つの粒子として処理されやすくなっていることが原因であると考えられる。

今回の結果より，基板アルミ試験においては表面粗さの違いに関わらず多くの粒子の析出が確認でき，その析出量や粒子サイズも大きく変わらないことがわかった。

表 3.4 基板アルミ表面粗さ比較試験の試験条件  
(C1020-1/2H, A1050-H24)

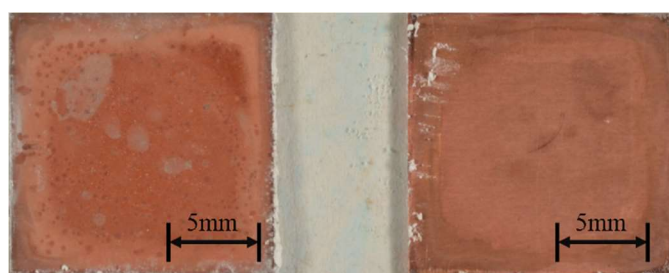
試験種別					フィルタ 処理条件			試験条件	
試験記号	試験海水	試験場所	マスク板 (海水側)	基板 (フ ィ ル タ 側)	枚 数	浸漬 温度	浸漬 期間	試験温度	試験 期間
			マスク板 (フィル タ側)	基板 (海 水側)					
1.6Cu1.6F 1.6Al1.6-15C	有菌 海水	タグボッ クス内	研磨面 $R_z=1.6$ $\mu\text{m}$	研磨面 $R_z=1.6$ $\mu\text{m}$	1 枚	22.4～ 28.7℃	5 日	22.4～ 28.7℃	2～4 週間
			研磨面 $R_z=1.6$ $\mu\text{m}$	研磨面 $R_z=1.6$ $\mu\text{m}$					
1.6Cu0.05F 0.05Al1.6-15C	有菌 海水	タグボッ クス内	研磨面 $R_z=1.6$ $\mu\text{m}$	研磨面 $R_z=0.05$ $\mu\text{m}$	1 枚	22.4～ 28.7℃	5 日	22.4～ 28.7℃	2～4 週間
			研磨面 $R_z=0.05$ $\mu\text{m}$	研磨面 $R_z=1.6$ $\mu\text{m}$					



(a)基板

(b)マスク板

図 3.50 試験後の試験片写真

(基板アルミフィルタ側表面粗さ  $0.05\mu\text{m}$ , 有菌試験, 試験期間 28 日)

(a)基板

(b)マスク板

図 3.51 試験後の試験片写真

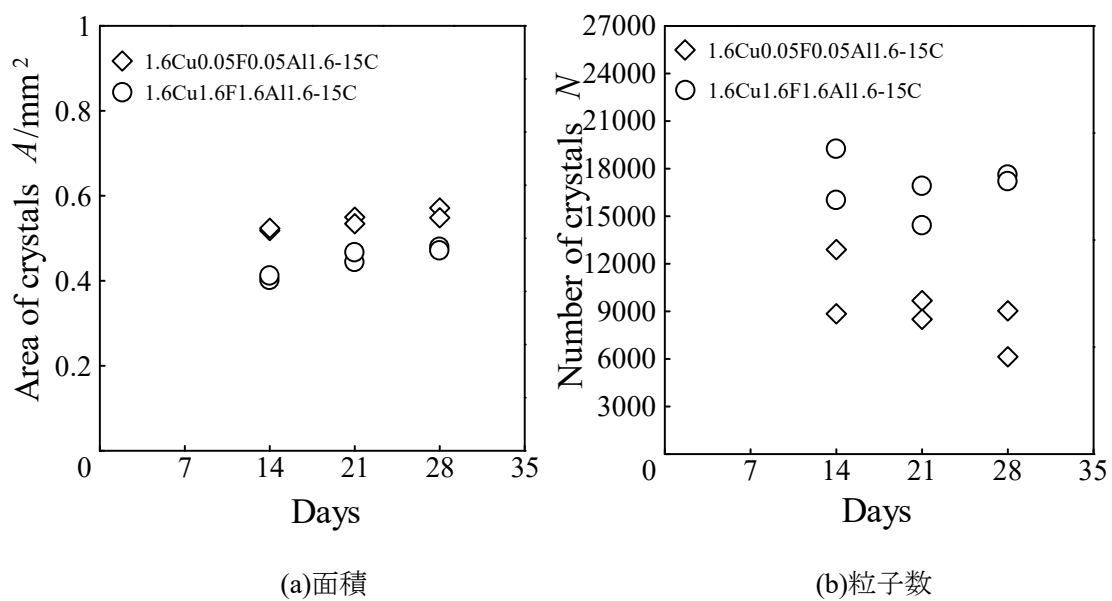
(基板アルミフィルタ側表面粗さ  $1.6\mu\text{m}$ , 有菌試験, 試験期間 28 日)

図 3.52 粒子面積および粒子数(基板アルミ, 表面粗さ比較試験, 1 回目)



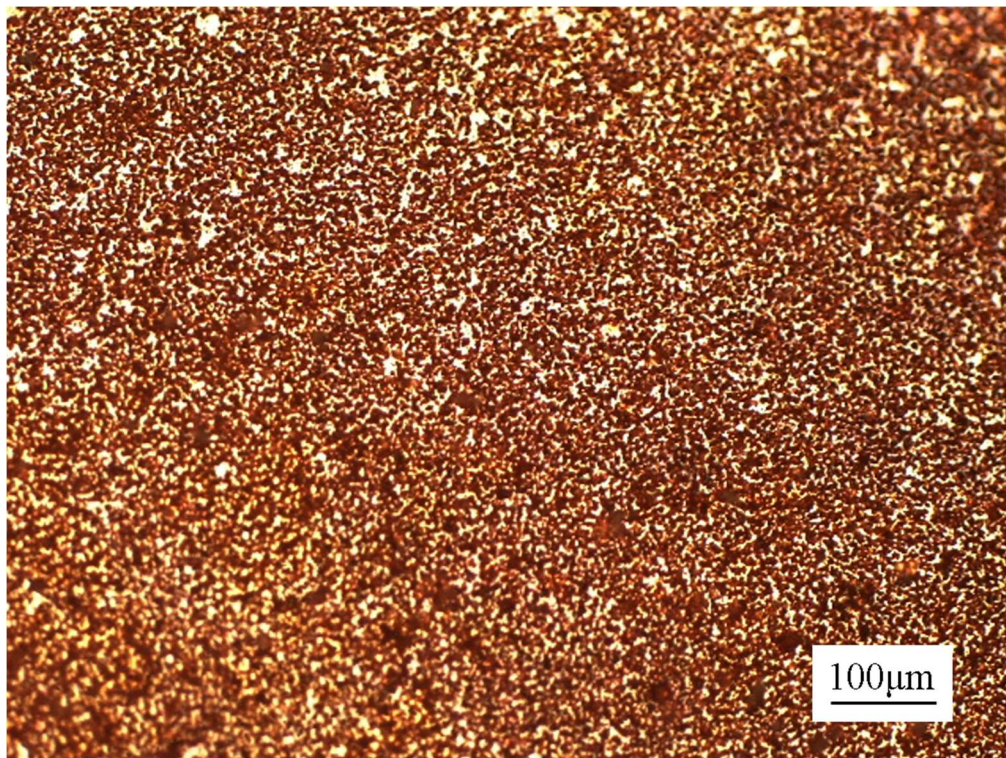


図 3.53 試験後の金属顕微鏡写真  
(基板アルミフィルタ側表面粗さ  $0.05\mu\text{m}$ , 基板, 有菌試験, 試験期間 28 日)

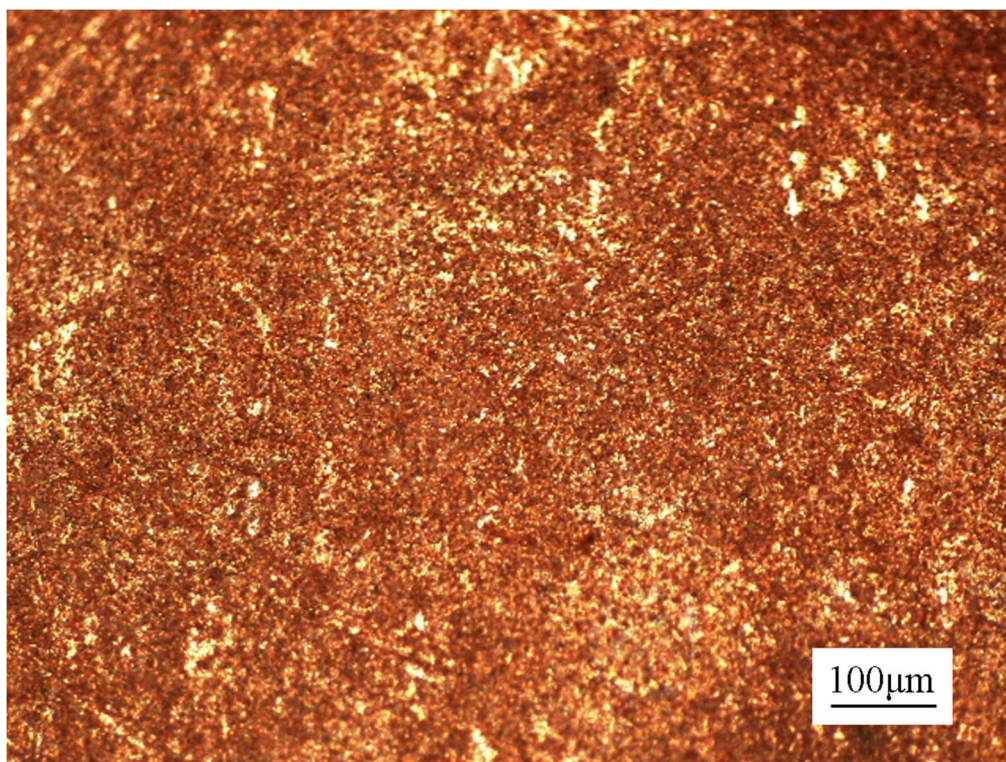


図 3.54 試験後の金属顕微鏡写真  
(基板アルミフィルタ側表面粗さ  $1.6\mu\text{m}$ , 基板, 有菌試験, 試験期間 28 日)



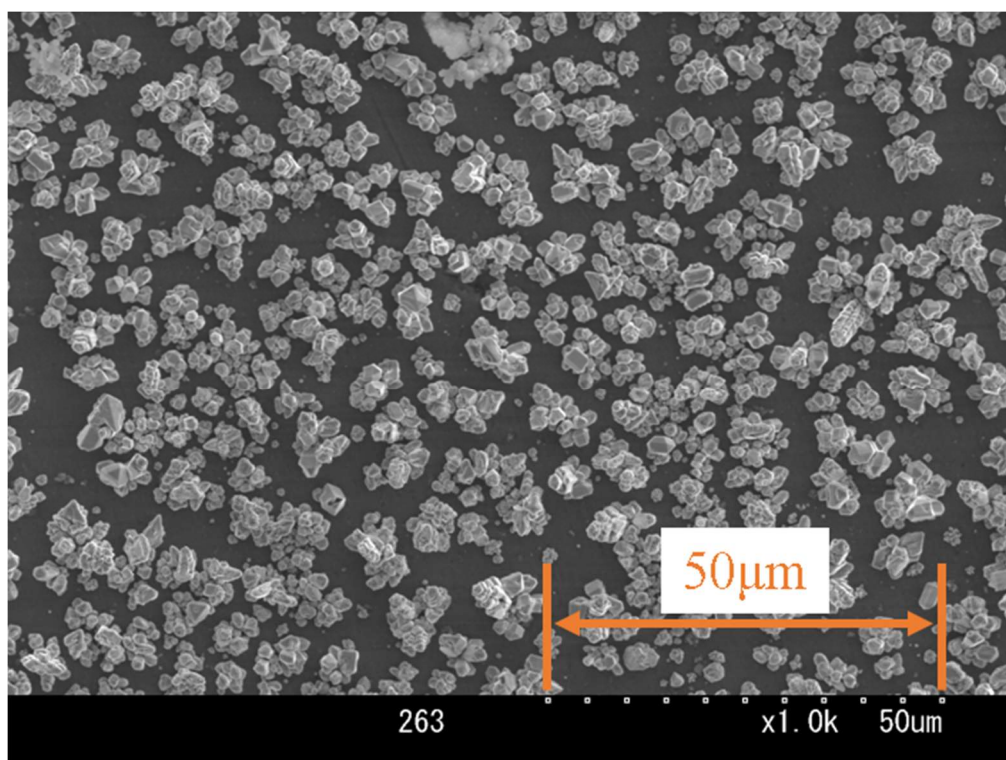


図 3.55 試験後の基板上で確認された粒子  
 (基板アルミフィルタ側表面粗さ 0.05μm, 基板, 有菌試験, 試験期間 28 日)

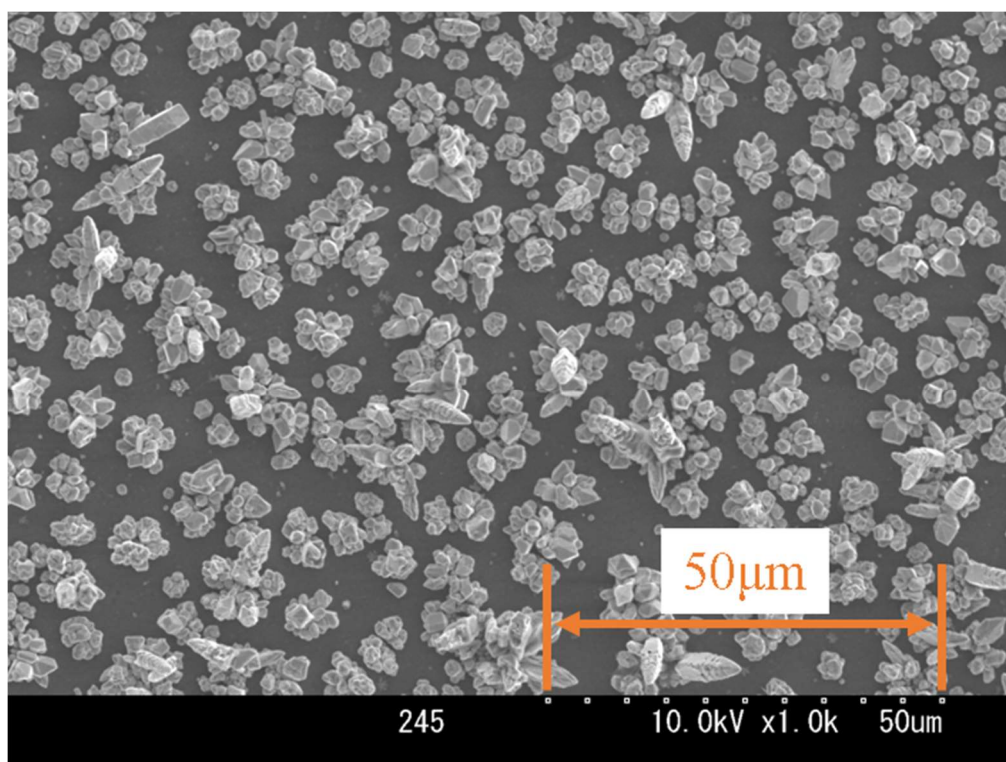


図 3.56 試験後の基板上で確認された粒子  
 (基板アルミフィルタ側表面粗さ 1.6μm, 基板, 有菌試験, 試験期間 28 日)

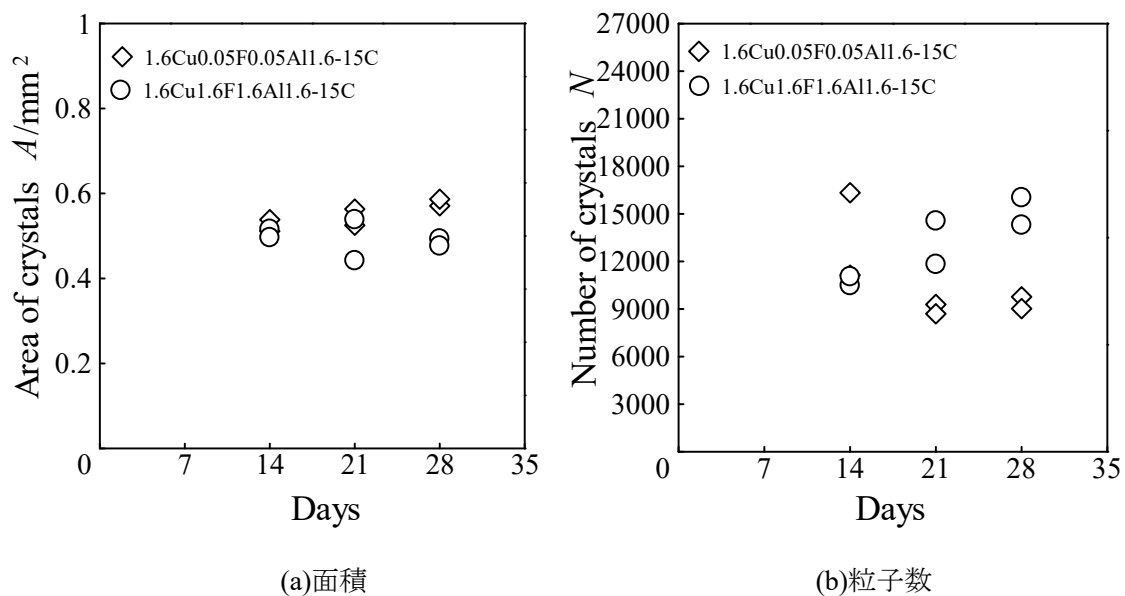


図 3.57 粒子面積および粒子数(基板アルミ, 表面粗さ比較試験, 2 回目)

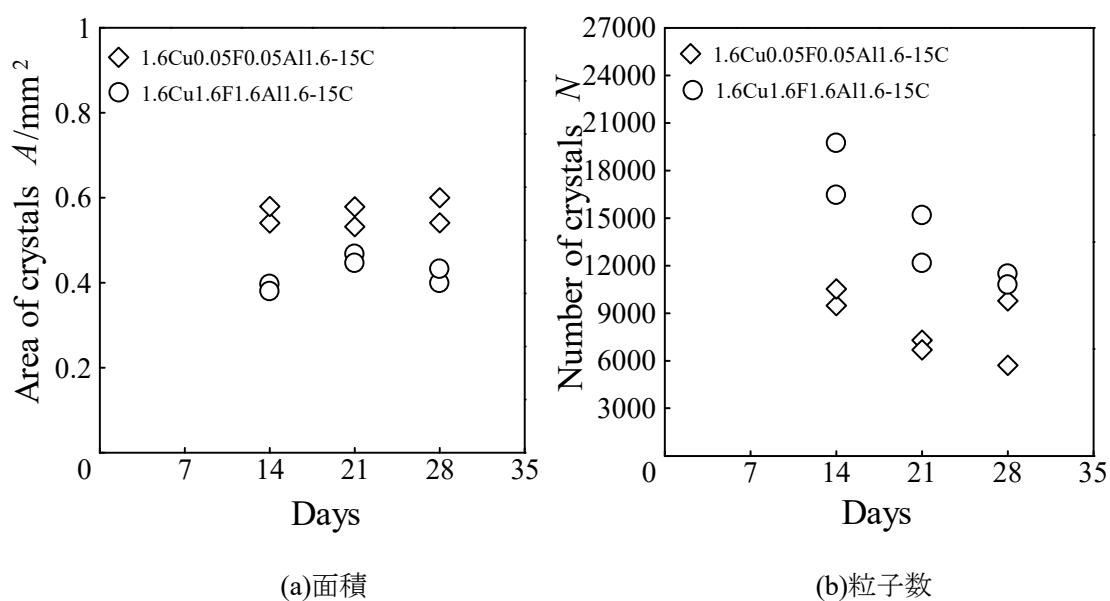


図 3.58 粒子面積および粒子数(基板アルミ, 表面粗さ比較試験, 3 回目)

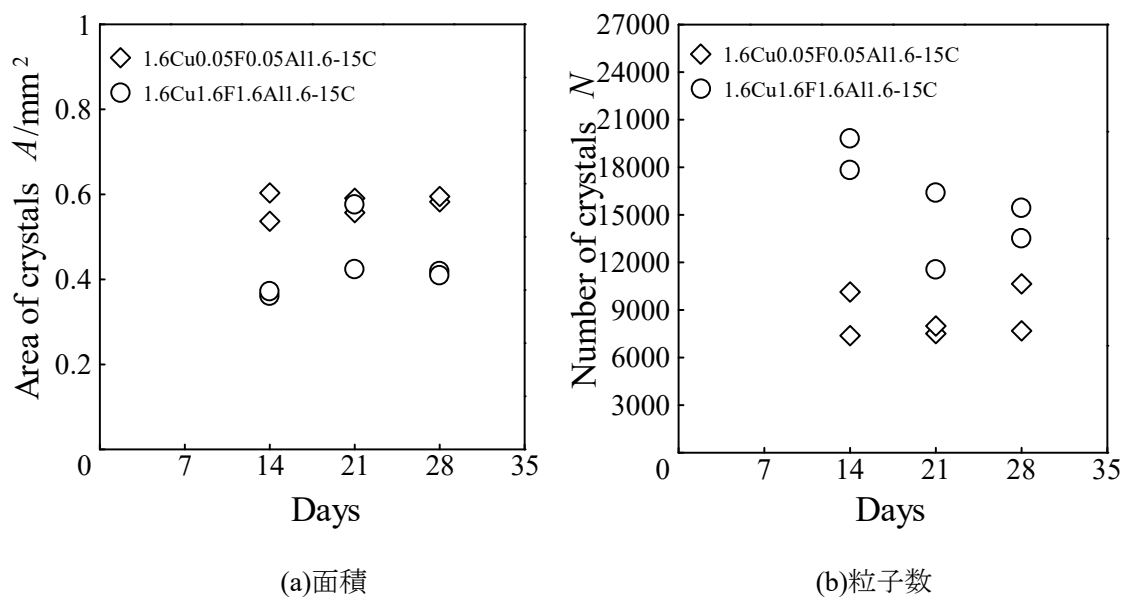


図 3.59 粒子面積および粒子数(基板アルミ, 表面粗さ比較試験, 4 回目)

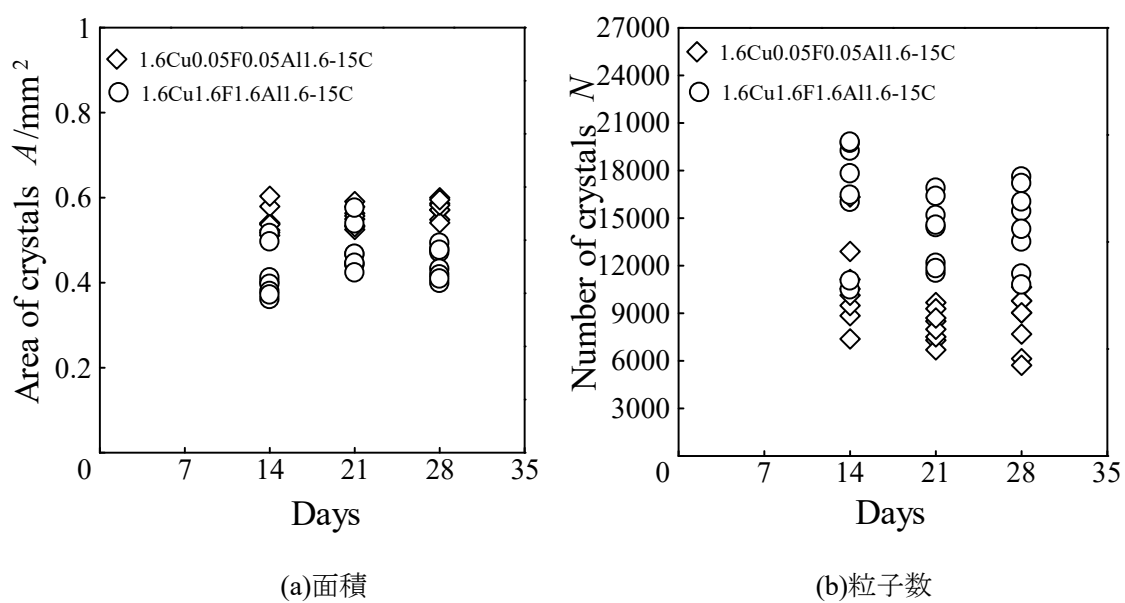


図 3.60 粒子面積および粒子数(基板アルミ, 表面粗さ比較試験, まとめ)



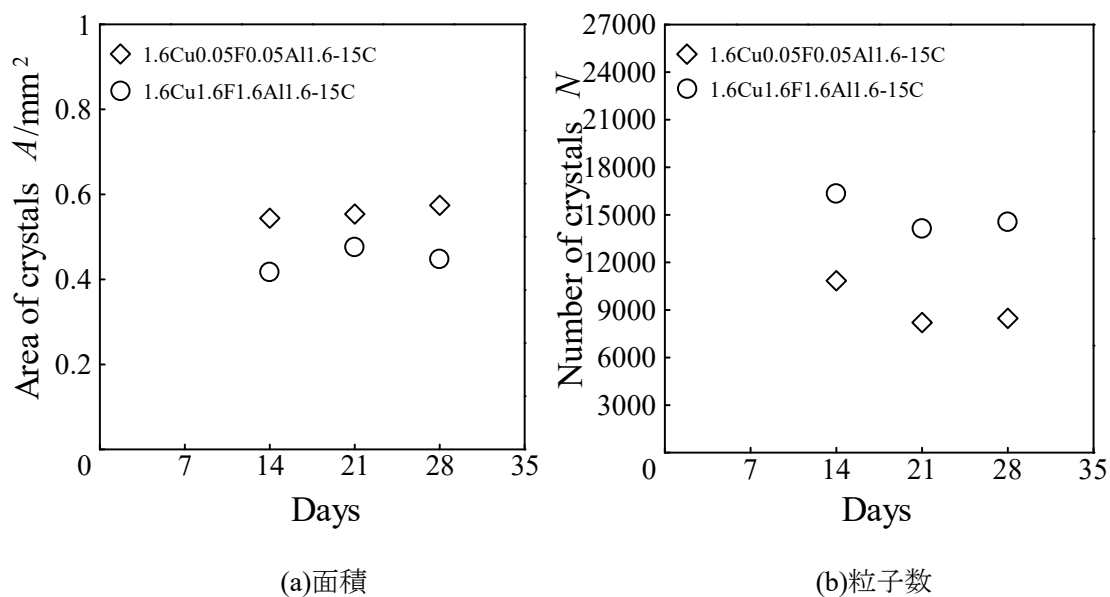


図 3.61 粒子面積および粒子数 (基板アルミ, 表面粗さ比較試験, 平均値)

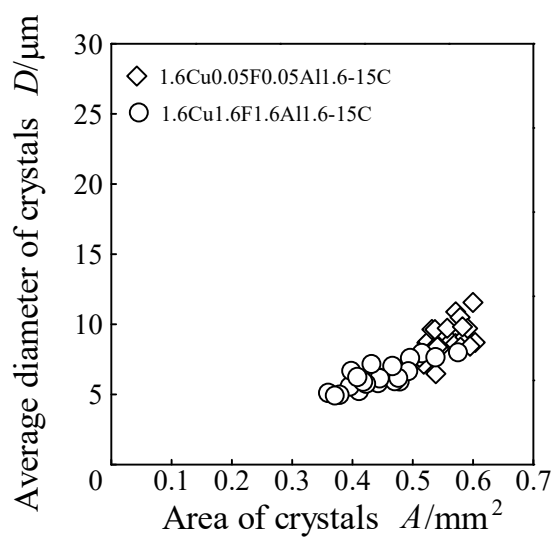


図 3.62 粒子面積と平均粒子直径 (基板アルミ, 表面粗さ比較試験)

### 3.3.2 マスク板がアルミニウム，基板が無酸素銅の場合

基板アルミの表面粗さ比較試験では表面粗さが異なっても析出量や粒子サイズは大きく変わらないことが確認できた．そこで，マスク板をアルミニウム，基板を無酸素銅としても同様の結果が得られるか確かめるために，表面粗さ比較試験を行った．

#### 3.3.2.1 実験条件

マスク板にアルミニウム，基板に無酸素銅を用いて，表面粗さを海水側が $R_z=1.6\mu\text{m}$ ，フィルタ側が $R_z=0.05\mu\text{m}$ となるようにしたものをマスク板アルミフィルタ側表面粗さ  $0.05\mu\text{m}$  とした．比較条件としてマスク板アルミフィルタ側表面粗さ  $1.6\mu\text{m}$  も同様に試験を行った．試験条件を表 3.5 に示す．

#### 3.3.2.2 実験結果および考察

図 3.63 にマスク板アルミフィルタ側表面粗さ  $0.05\mu\text{m}$  の有菌試験後の試験片写真，図 3.64 にマスク板アルミフィルタ側表面粗さ  $1.6\mu\text{m}$  の有菌試験後の試験片写真を示す．どちらの条件も試験片表面の見た目は大きく変わらず，マスク板側に析出が見られる．マスク板が基板の無酸素銅に近い色をしているが，これは析出した粒子の色である．基板・マスク板ともに腐食はほぼ見られない．

図 3.65 に 1 回目の試験で測定した粒子面積および粒子数を示す．粒子数は少しばらつきが大きいが，粒子面積より表面粗さ  $0.05\mu\text{m}$  の方が面積が大きくなっている．

図 3.66 にマスク板アルミフィルタ側表面粗さ  $0.05\mu\text{m}$  の試験後の基板の金属顕微鏡写真，図 3.67 にマスク板アルミフィルタ側表面粗さ  $1.6\mu\text{m}$  の試験後の基板の金属顕微鏡写真を示す．また，図 3.68 にマスク板アルミフィルタ側表面粗さ  $0.05\mu\text{m}$  の試験後の基板の SEM 画像，図 3.69 にマスク板アルミフィルタ側表面粗さ  $1.6\mu\text{m}$  の試験後の基板の SEM 画像を示す．これら 2 枚の画像からわかるように実際は表面粗さの違いによって析出量や粒子サイズに大きな違いはないことがわかる．

図 3.70 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 回目と同様の傾向が見られる．

図 3.71 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．1，2 回目と同様の傾向が見られる．

図 3.72 に実験 3 回分のまとめを，図 3.73 に実験 3 回分の平均値を示す．粒子面積は基板アルミの表面粗さ比較試験と同様に表面粗さ  $0.05\mu\text{m}$  が大きいとなっているが，これは 1 回目に説明したことが原因で違いが出ていると考えられ，SEM 画像より表面粗さの違いによって析出量や粒子サイズに大きな違いはないと考えられる．また粒子数は同程度であった．

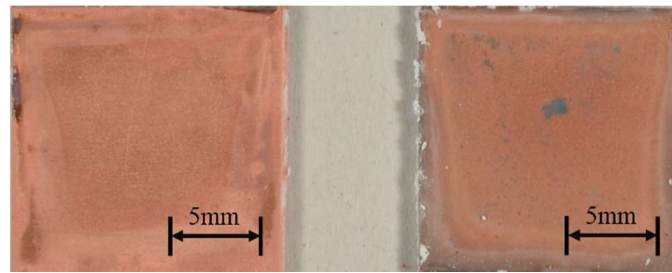
図 3.74 に実験 3 回分の粒子面積と析出した粒子の平均粒子直径の関係を示す．両条件ともに 3.2.1 の基板アルミフィルタ側表面粗さ  $1.6\mu\text{m}$  と同様の理由で実際の粒子サイズより

も少し値が大きく出ている。これは図 3.68 と図 3.69 からわかる。また、基板アルミの表面粗さ比較試験と同様に表面粗さ  $1.6\mu\text{m}$  よりも表面粗さ  $0.05\mu\text{m}$  の方が少し粒子サイズが大きくなっているが、これは図 3.66 と図 3.67 を見てもわかるように表面粗さ  $0.05\mu\text{m}$  の方がより粒子がはっきりと観測でき、隣り合った粒子が重なり 1 つの粒子として処理されやすくなっていることが原因であると考えられる。

今回の結果より、マスク板アルミ試験においても表面粗さの違いに関わらず多くの粒子の析出が確認でき、その析出量や粒子サイズも大きく変わらないことがわかった。

表 3.5 マスク板アルミ表面粗さ比較試験の試験条件  
(C1020-1/2H, A1050-H24)

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)					
1.6Al1.6F 1.6Cu1.6-15C	有菌 海水	タグボッ クス内	研磨面 $Rz=1.6\mu\text{m}$	研磨面 $Rz=1.6\mu\text{m}$	1 枚	26.0～ 27.2℃	5 日	22.7～ 27.2℃	2～4 週間
			研磨面 $Rz=1.6\mu\text{m}$	研磨面 $Rz=1.6\mu\text{m}$					
1.6Al0.05F 0.05Cu1.6-15C	有菌 海水	タグボッ クス内	研磨面 $Rz=1.6\mu\text{m}$	研磨面 $Rz=0.05\mu\text{m}$	1 枚	26.0～ 27.2℃	5 日	22.7～ 27.2℃	2～4 週間
			研磨面 $Rz=0.05\mu\text{m}$	研磨面 $Rz=1.6\mu\text{m}$					

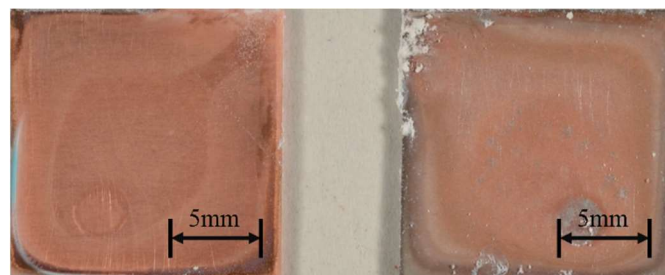


(a)基板

(b)マスク板

図 3.63 試験後の試験片写真

(マスク板アルミフィルタ側表面粗さ  $0.05\mu\text{m}$ , 有菌試験, 試験期間 28 日)



(a)基板

(b)マスク板

図 3.64 試験後の試験片写真

(マスク板アルミフィルタ側表面粗さ  $1.6\mu\text{m}$ , 有菌試験, 試験期間 28 日)

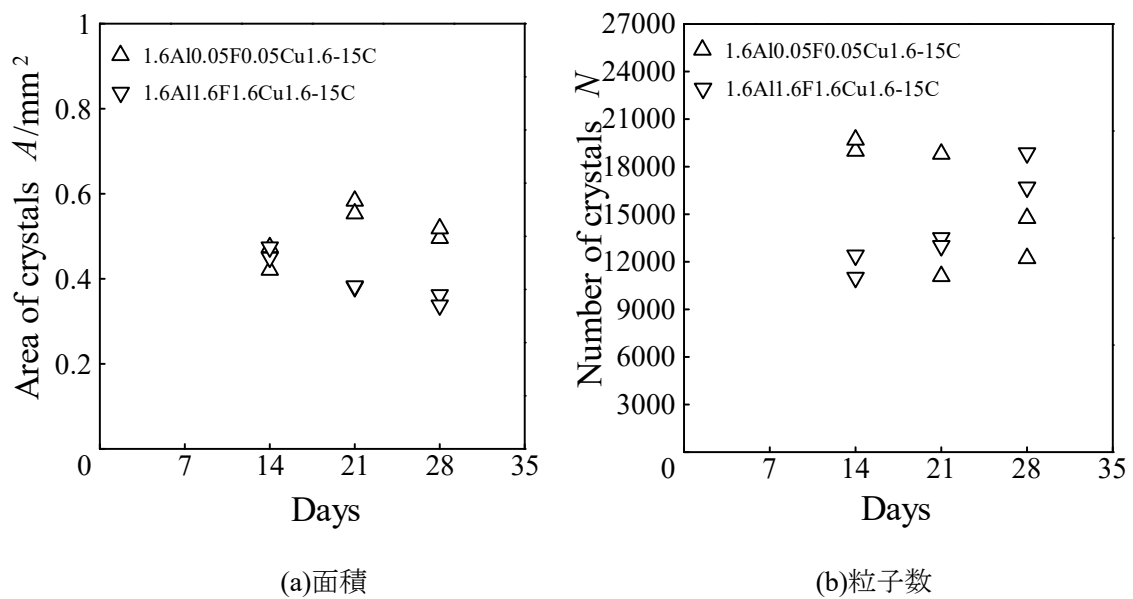


図 3.65 粒子面積および粒子数(マスク板アルミ, 表面粗さ比較試験, 1 回目)



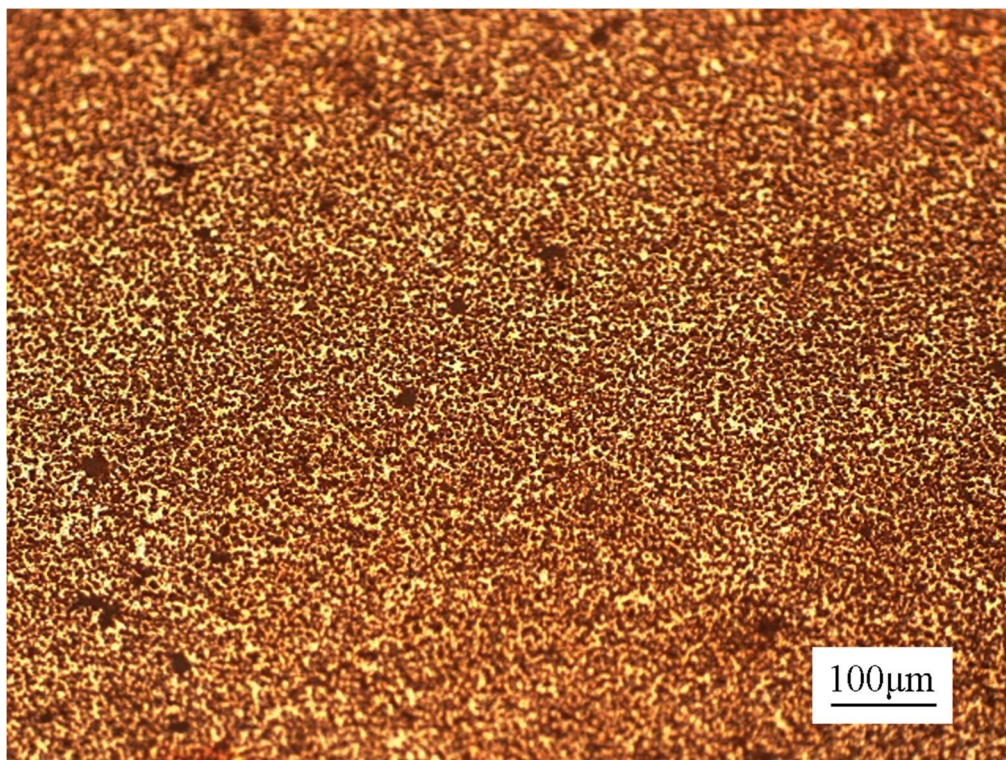


図 3.66 試験後の金属顕微鏡写真

(マスク板アルミフィルタ側表面粗さ  $0.05\mu\text{m}$ , マスク板, 有菌試験, 試験期間 28 日)

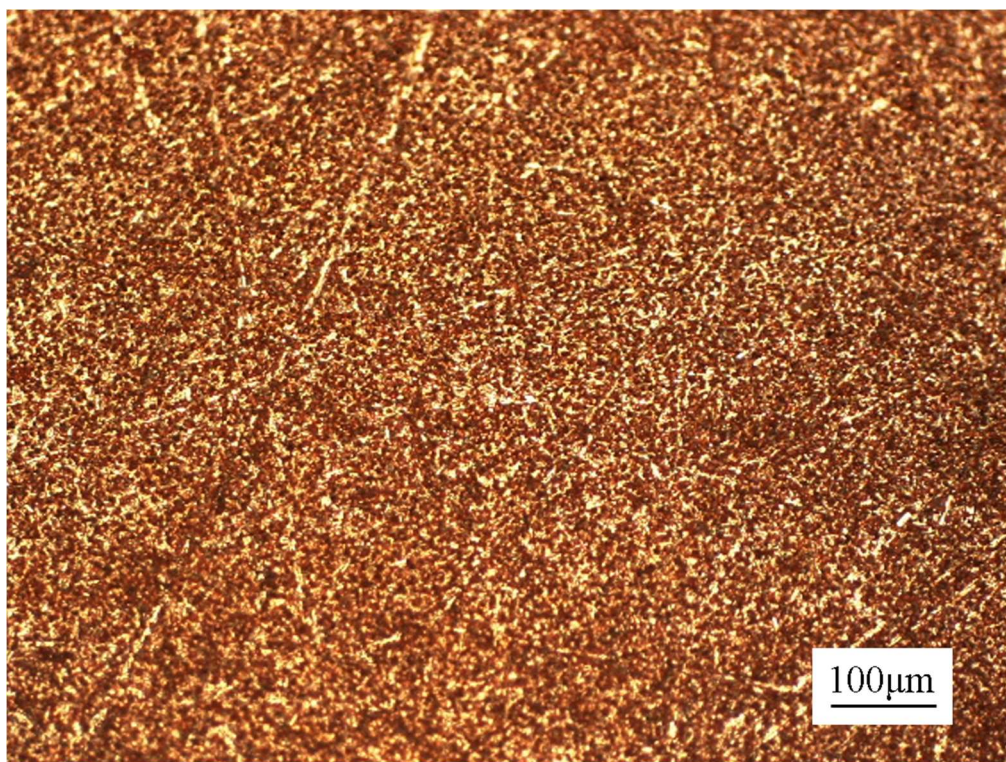


図 3.67 試験後の金属顕微鏡写真

(マスク板アルミフィルタ側表面粗さ  $1.6\mu\text{m}$ , マスク板, 有菌試験, 試験期間 28 日)



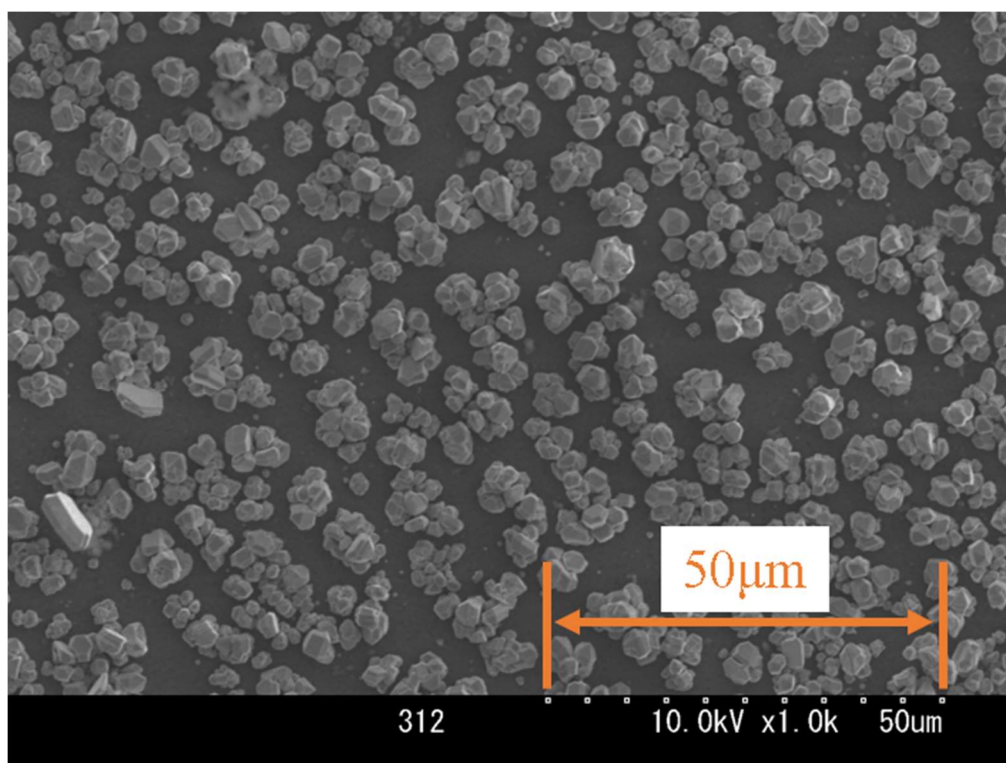


図 3.68 試験後の基板上で確認された粒子  
(マスク板アルミフィルタ側表面粗さ  $0.05\mu\text{m}$ , マスク板, 有菌試験, 試験期間 28 日)

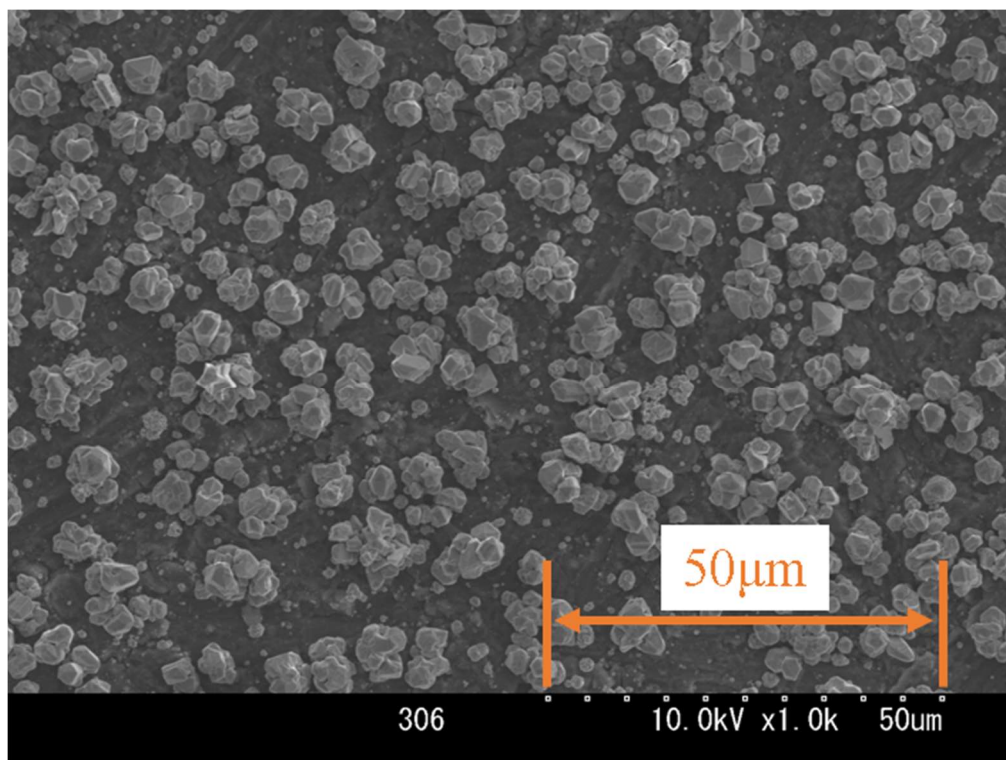


図 3.69 試験後の基板上で確認された粒子  
(マスク板アルミフィルタ側表面粗さ  $1.6\mu\text{m}$ , マスク板, 有菌試験, 試験期間 28 日)

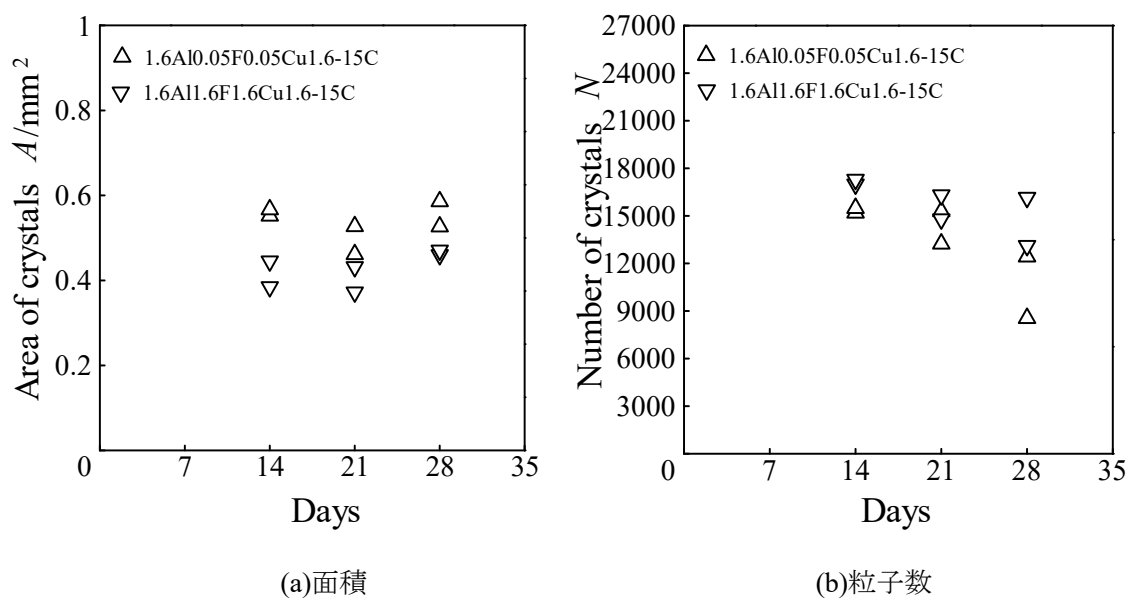


図 3.70 粒子面積および粒子数(マスク板アルミ, 表面粗さ比較試験, 2 回目)

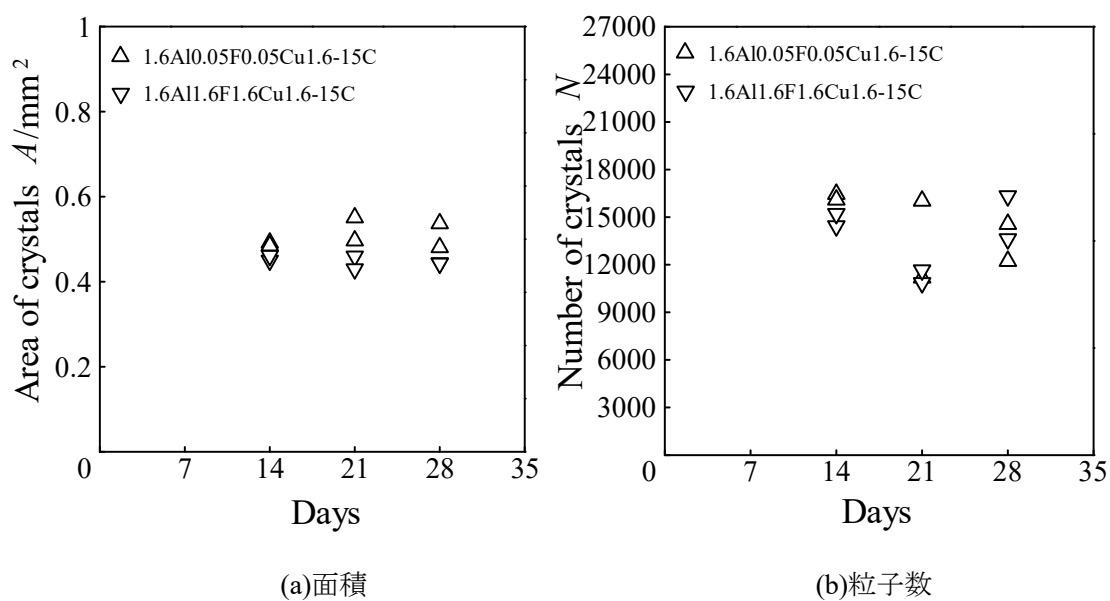


図 3.71 粒子面積および粒子数(マスク板アルミ, 表面粗さ比較試験, 3 回目)



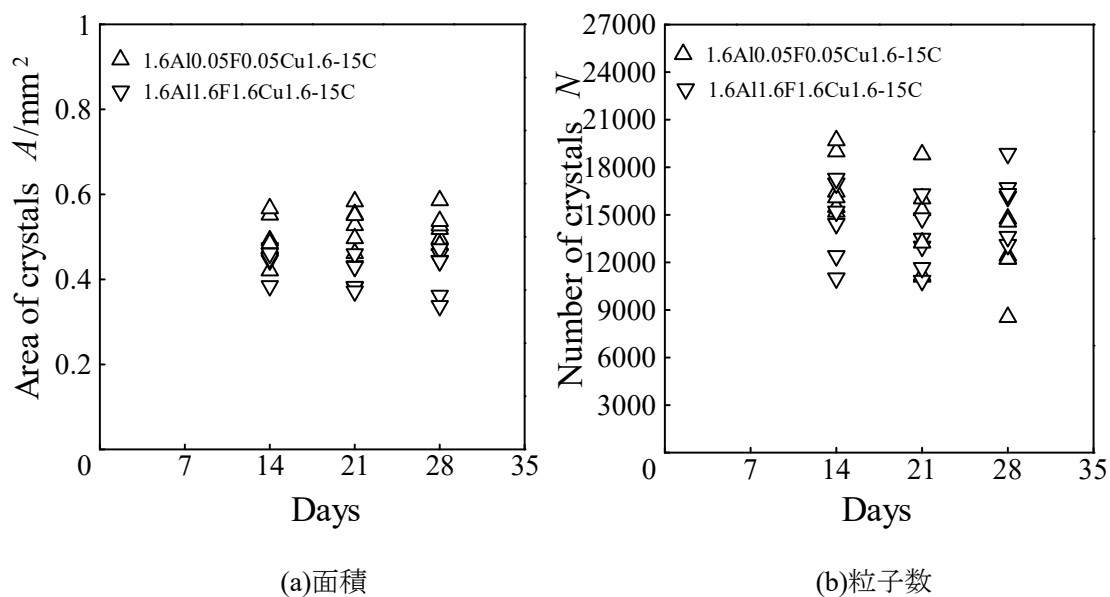


図 3.72 粒子面積および粒子数(マスク板アルミ, 表面粗さ比較試験, まとめ)

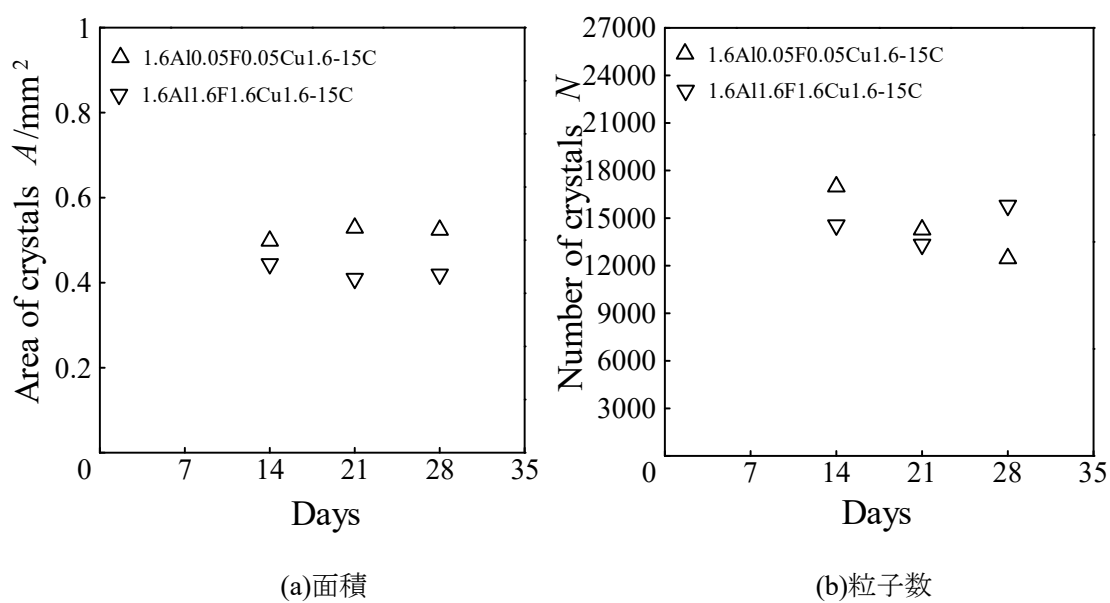


図 3.73 粒子面積および粒子数(マスク板アルミ, 表面粗さ比較試験, 平均値)

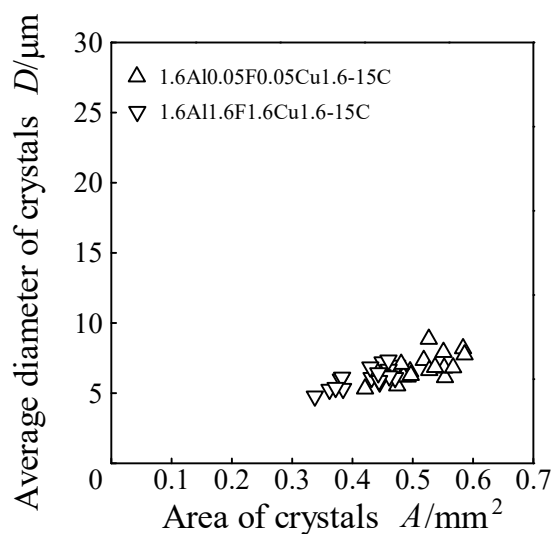


図 3.74 粒子面積と平均粒子直径（マスク板アルミ，表面粗さ比較試験）

### 3.4 pH および溶存酸素濃度，銅イオン濃度の測定

#### 3.4.1 pH の測定結果

MBD 生成プロセスを調べるために，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 3.75~3.79 に示す．全体を通して滅菌試験では滅菌処理を施した直後の pH の値が大きくなる傾向にある．この理由として水温の上昇とともに溶解している炭酸成分が揮発し， $\text{OH}^-$ が増加したことに起因しており<sup>(36)</sup>，その結果滅菌直後の pH が上がっていると考えられる．マスク板真鍮と無酸素銅同士ではともに滅菌時の初期値を除けば  $\text{pH}=7.4\sim 7.9$  の間の値をとっており安定している．また，試験片にアルミニウムを用いる際は試験期間が進むにつれて pH の値が減少していく傾向にある．これはアルミニウム表面の  $\text{Al}^{3+}$ イオンと水が



という化学反応を起こし，少量の水素イオンが発生していることが要因であると考えられる．

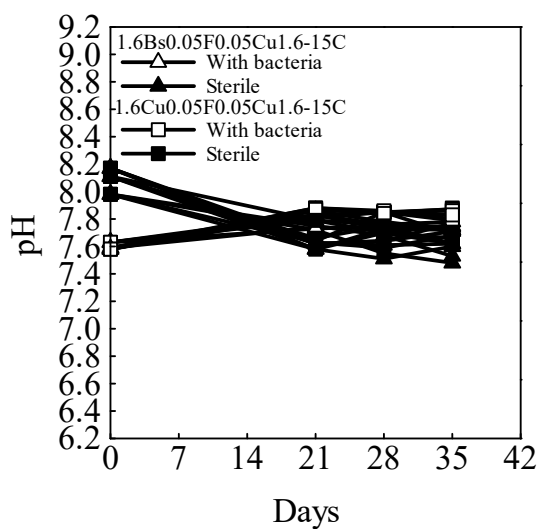


図 3.75 マスク板真銀滅菌試験

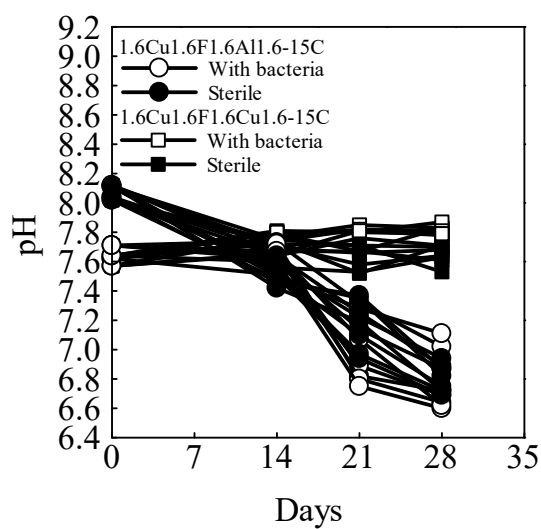
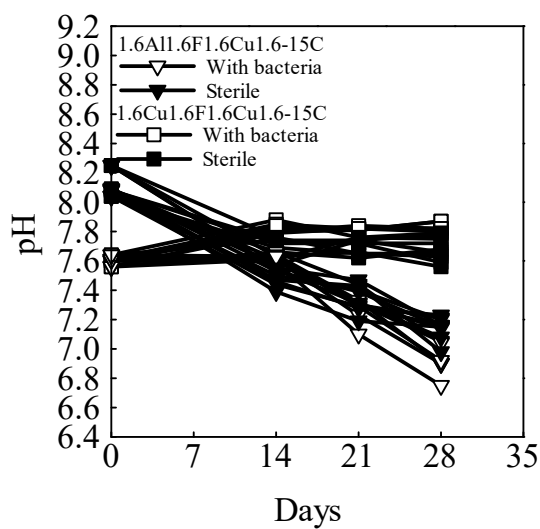
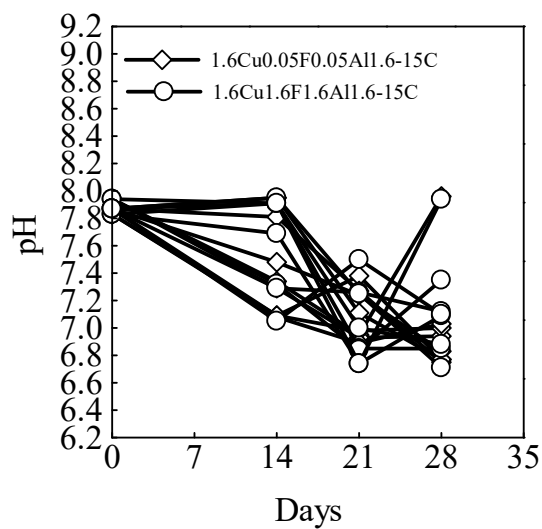
図 3.76 基板アルミ  
フィルタ側表面粗さ 1.6 $\mu$ m 試験図 3.77 マスク板アルミ  
フィルタ側表面粗さ 1.6 $\mu$ m 試験

図 3.78 基板アルミ表面粗さ比較試験

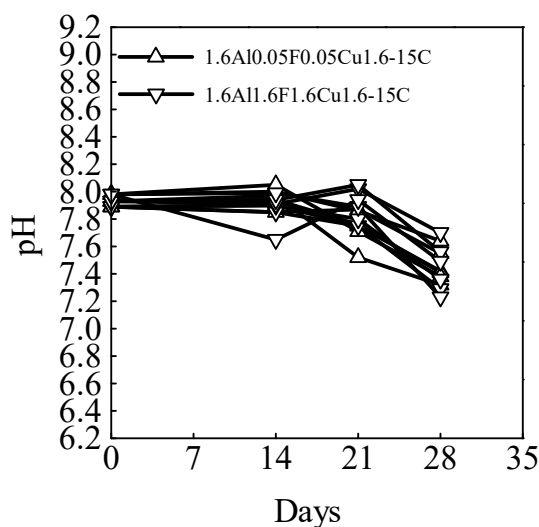


図 3.79 マスク板アルミ表面粗さ比較試験

### 3.4.2 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 3.80~図 3.84 に DO の測定結果を示す。全体を通して滅菌試験では滅菌処理を施した直後の値が小さくなる傾向にある。これは、滅菌直後で水温が高い試験海水を測定したためだと考えられる。図 3.85<sup>(37)</sup> に各水温 (20, 40, 60, 80℃) に保った恒温槽に蒸留水を入れたビーカーを浸し、通気した後、酸素の溶解量を測定したものを示す。これより、蒸留水に対する空気 (酸素) の溶解度は温度が上がると下がることがわかる。このため DO が小さくなったと考えられる。どの条件においても滅菌試験を除くと DO の値は試験前、試験後で大きな変化は見られない。

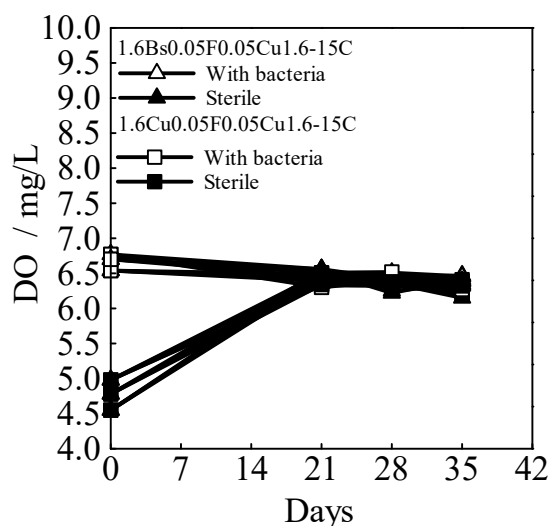


図 3.80 マスク板真鍮滅菌試験

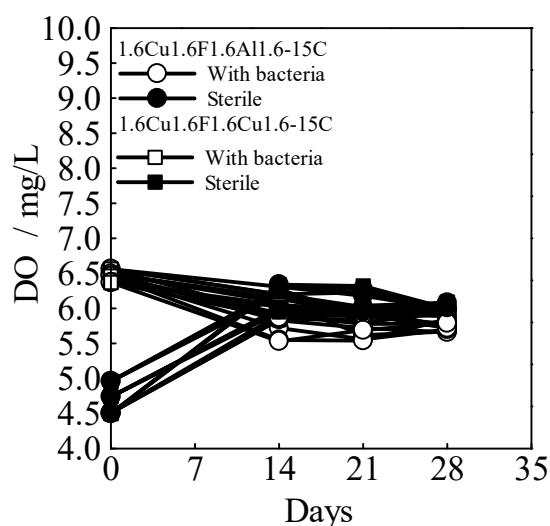


図 3.81 基板アルミ  
フィルタ側表面粗さ 1.6μm 試験

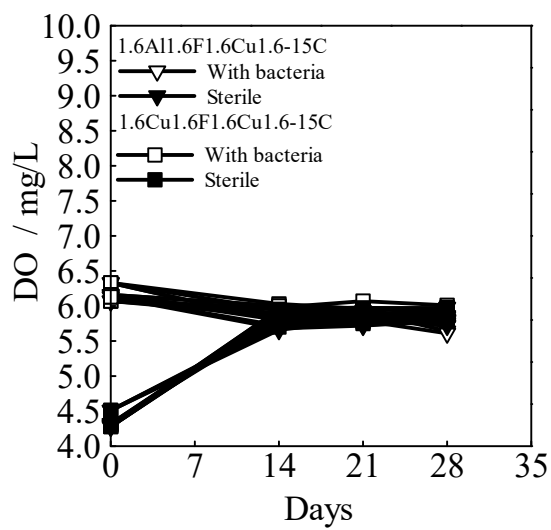


図 3.82 マスク板アルミ

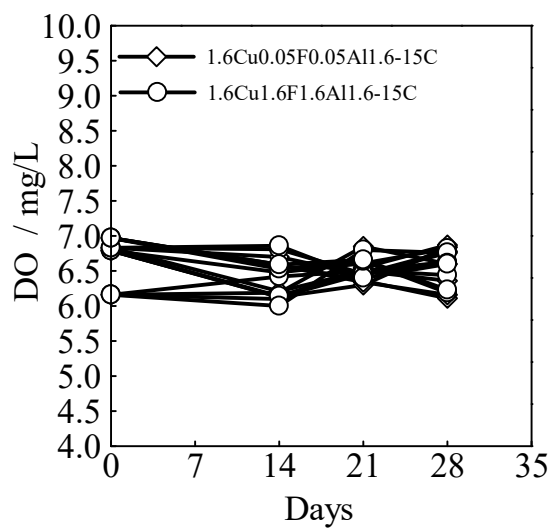
フィルタ側表面粗さ 1.6 $\mu$ m 試験

図 3.83 基板アルミ表面粗さ比較試験

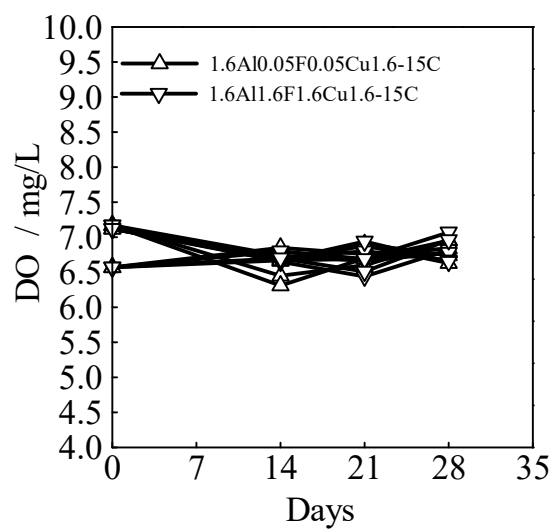


図 3.84 マスク板アルミ表面粗さ比較試験

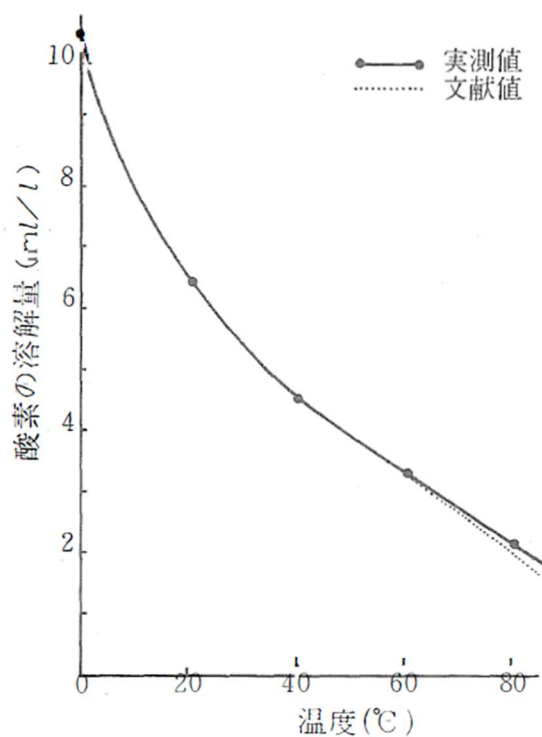


図 3.85 空気（酸素）の溶解度曲線<sup>(37)</sup>

### 3.4.3 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 3.86~図 3.90 に銅イオン濃度の測定結果を示す。真鍮やアルミを用いた試験では銅イオン濃度がほぼ増加せず 0.5 程度で停滞する。これに対して無酸素銅同士では試験期間がすすむにつれて増加する傾向が見られる。

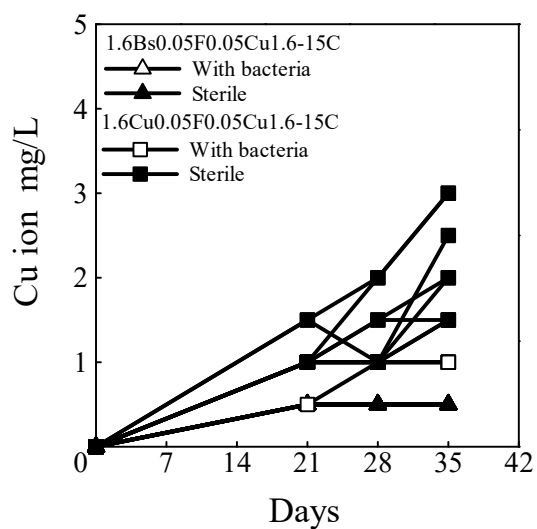


図 3.86 マスク板真鍮減菌試験

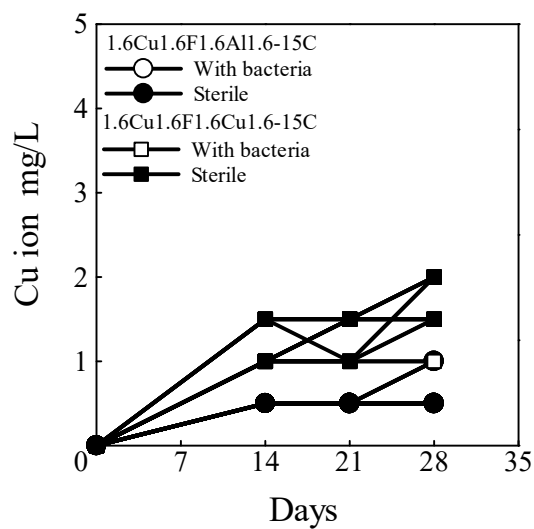
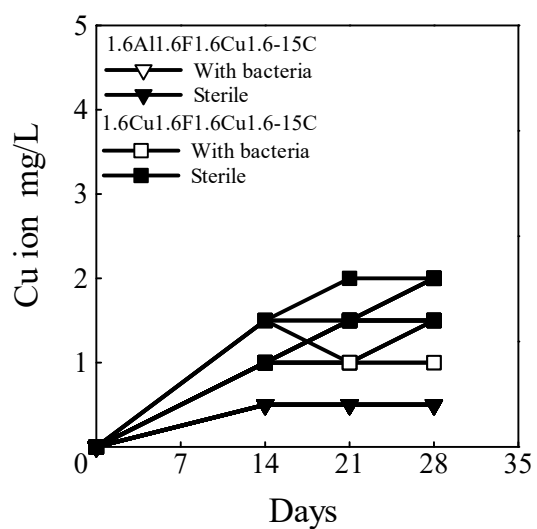
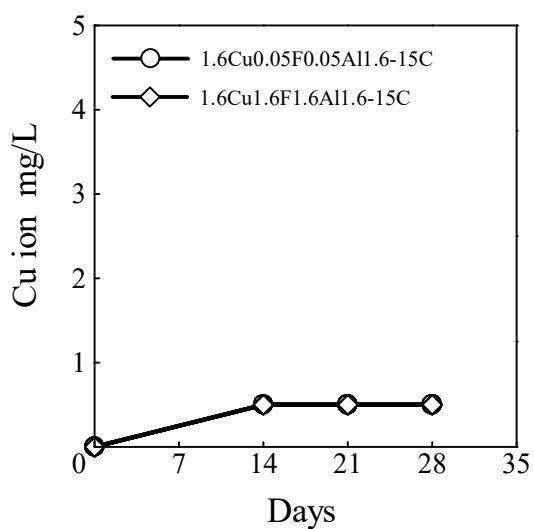
図 3.87 基板アルミ  
フィルタ側表面粗さ 1.6 $\mu$ m 試験図 3.88 マスク板アルミ  
フィルタ側表面粗さ 1.6 $\mu$ m 試験

図 3.89 基板アルミ表面粗さ比較試験



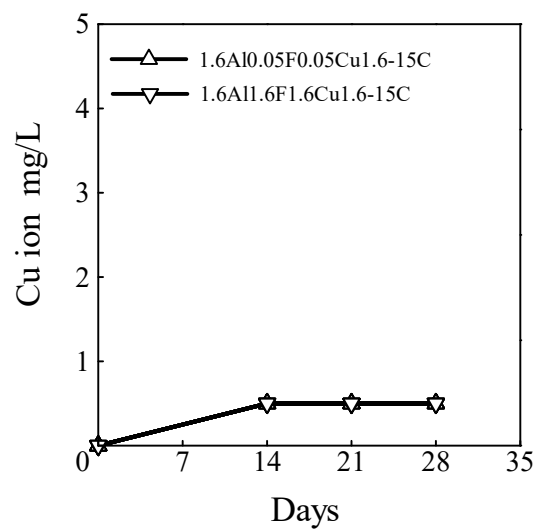


図 3.90 マスク板アルミ表面粗さ比較試験

### 3.5 微生物の観察

#### 3.5.1 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 3.91~図 3.96 に示す。試験前、試験後共に微生物が観察された。これらの微生物が MBD に関与していると考えられる。

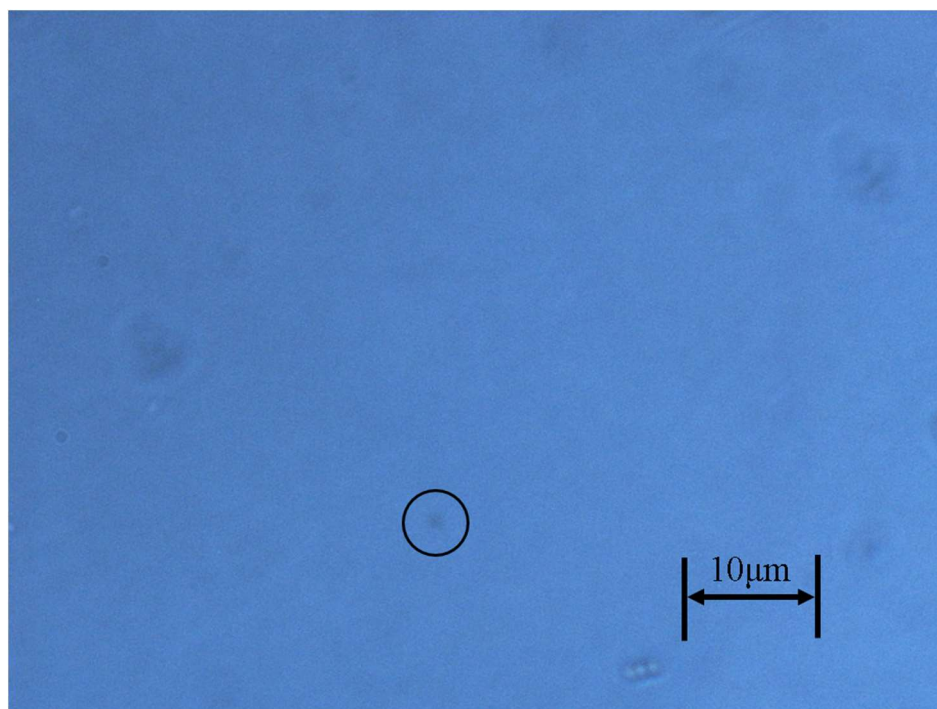


図 3.91 試験前海水で観察された微生物

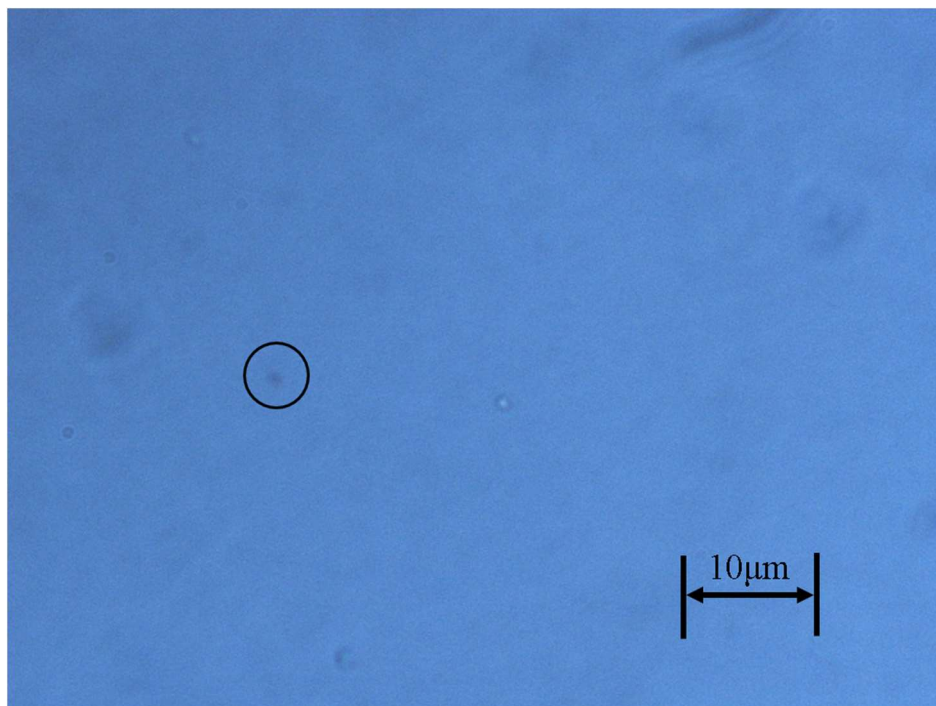


図 3.92 試験後の観察された微生物（マスク板真鍮，試験期間 28 日）

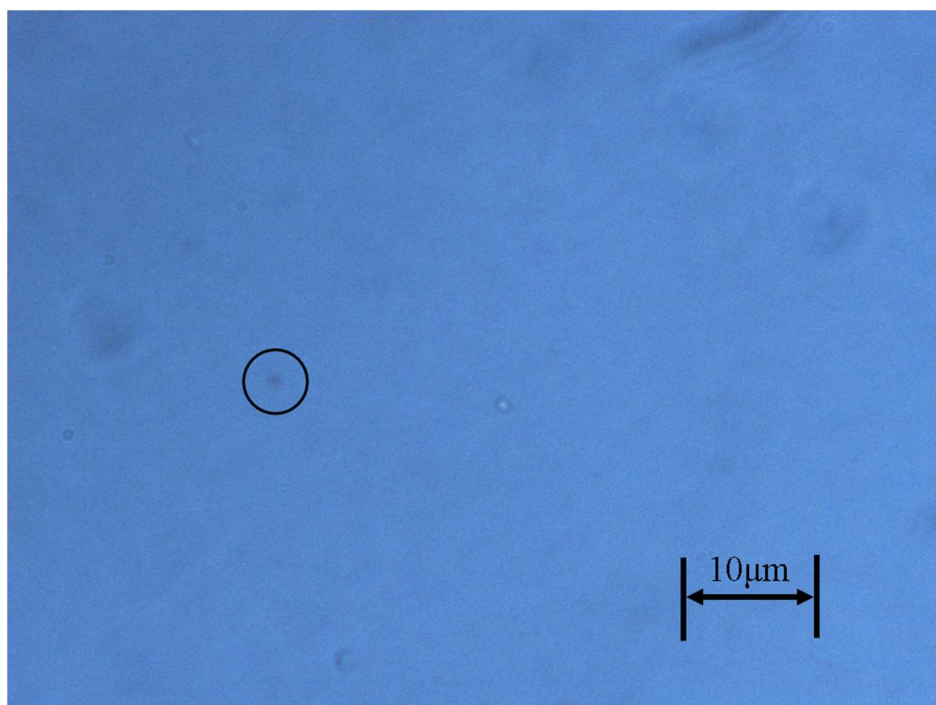


図 3.93 試験後の観察された微生物（無酸素銅同土，試験期間 28 日）

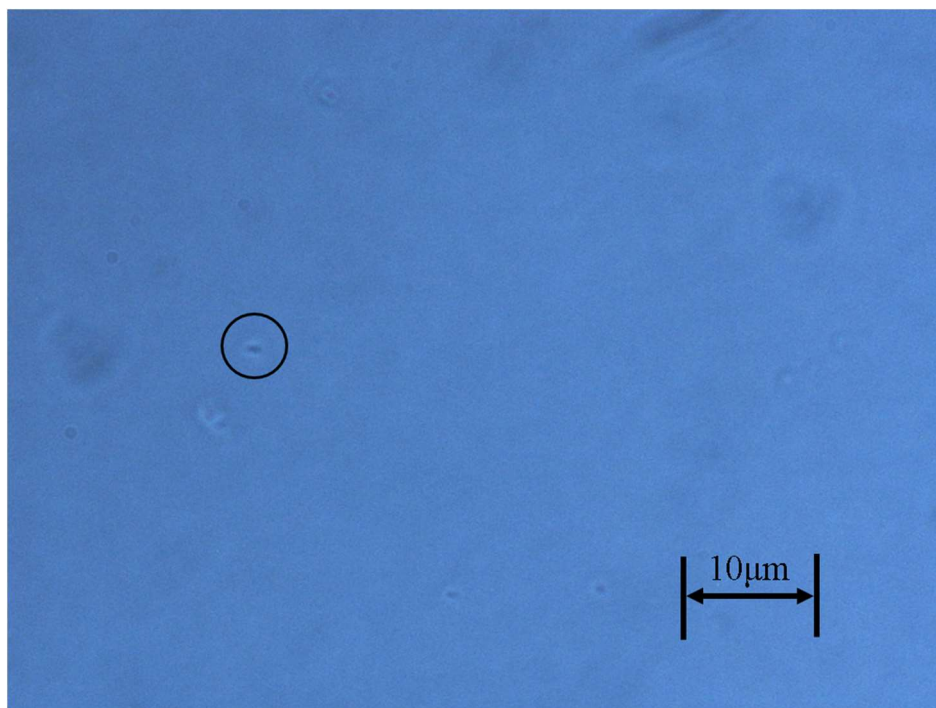


図 3.94 試験後の観察された微生物  
(基板アルミフィルタ側表面粗さ 1.6μm, 試験期間 14 日)

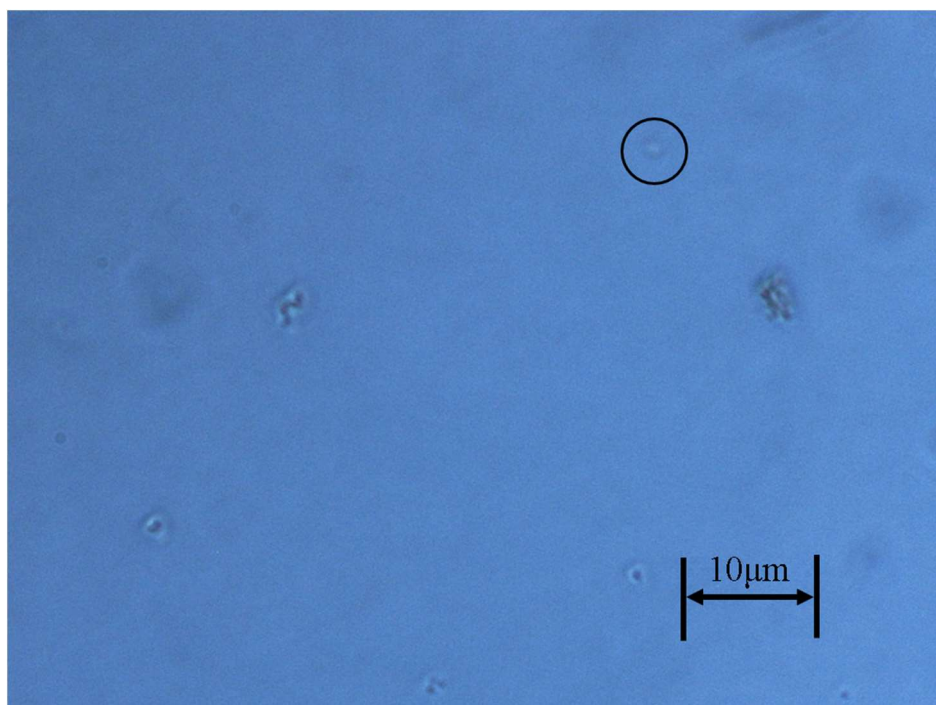


図 3.95 試験後の観察された微生物  
(マスク板アルミフィルタ側表面粗さ 1.6μm, 試験期間 28 日)

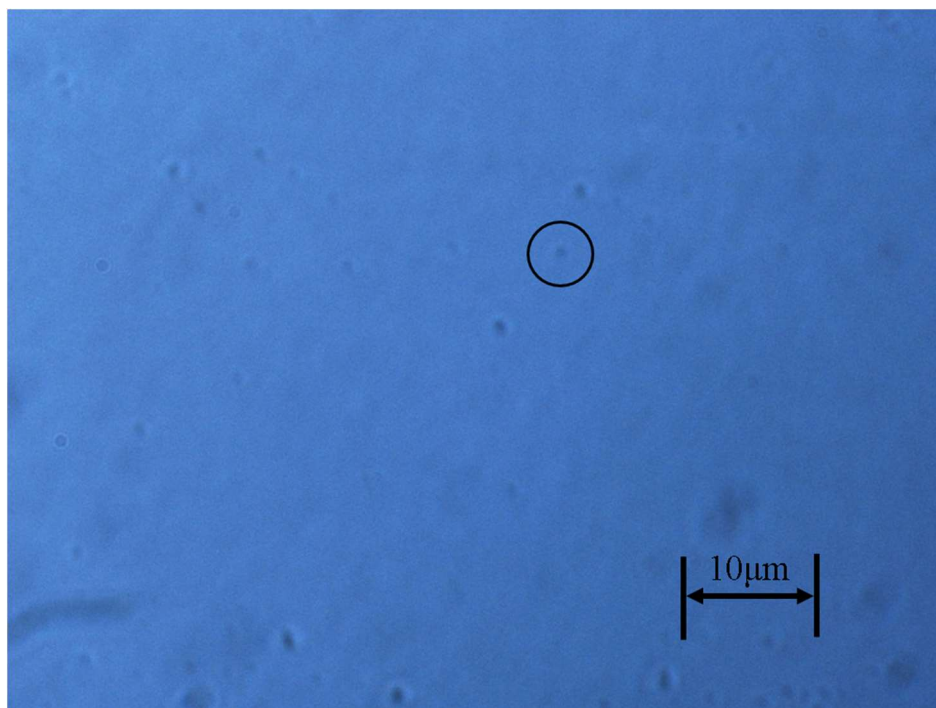


図 3.96 試験後の観察された微生物  
(マスク板アルミフィルタ側表面粗さ  $0.05\mu\text{m}$ , 試験期間 21 日)

### 3.5.2 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 3.97～図 3.103 に示す。桿菌が観察され、試験条件によって見つかる微生物に違いは見られなかった。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。



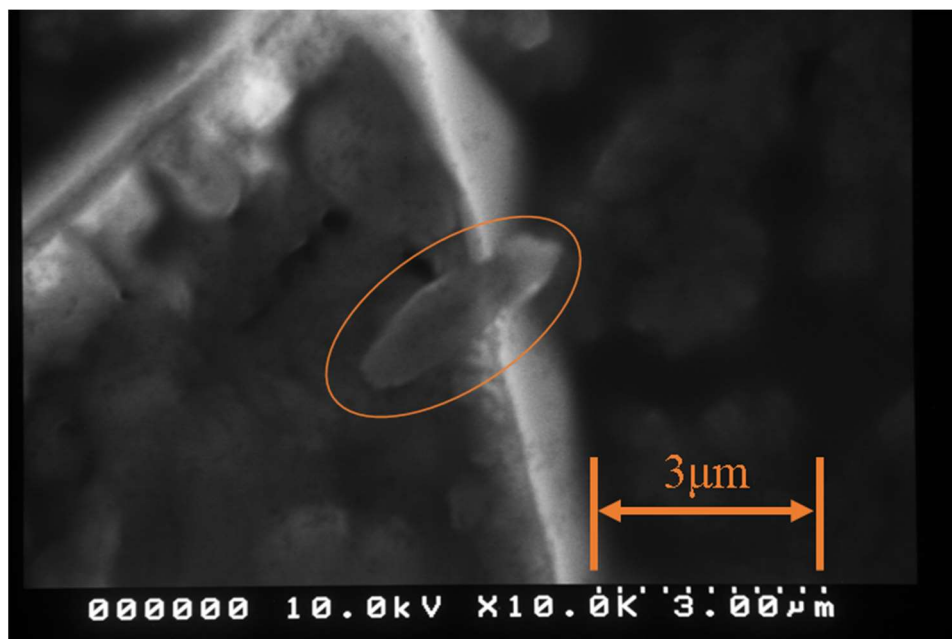


図 3.97 試験前海水で確認された微生物

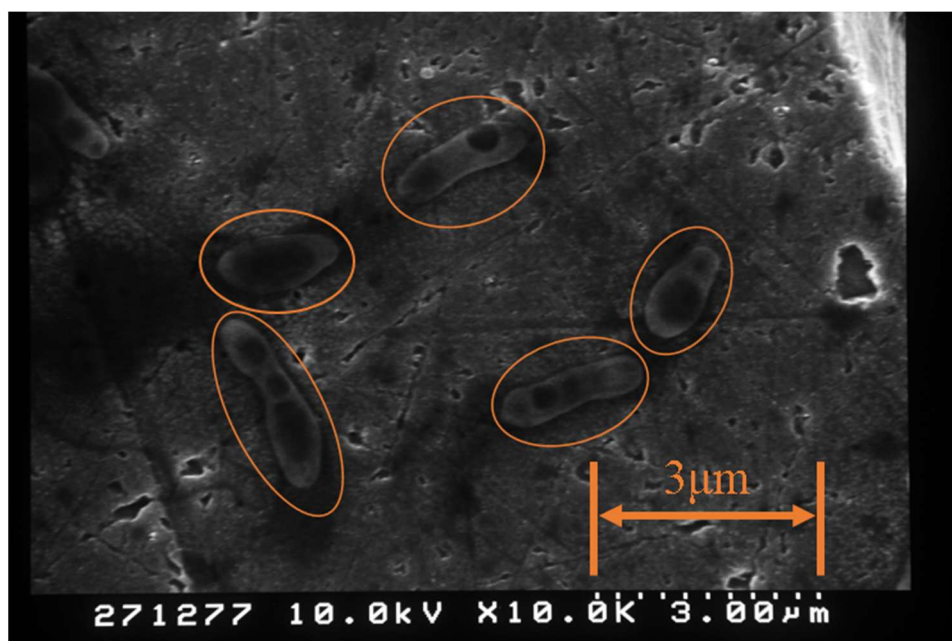


図 3.98 試験後の基板上で確認された微生物（マスク板真鍮，試験期間 28 日）

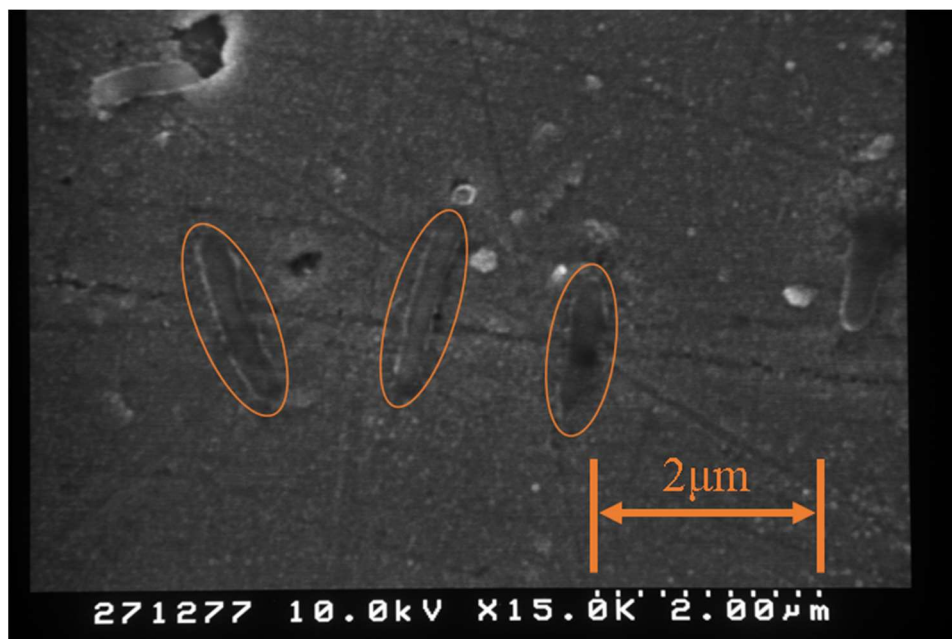


図 3.99 試験後の基板上で確認された微生物  
(無酸素銅同士フィルタ側表面粗さ 0.05 μm, 試験期間 21 日)

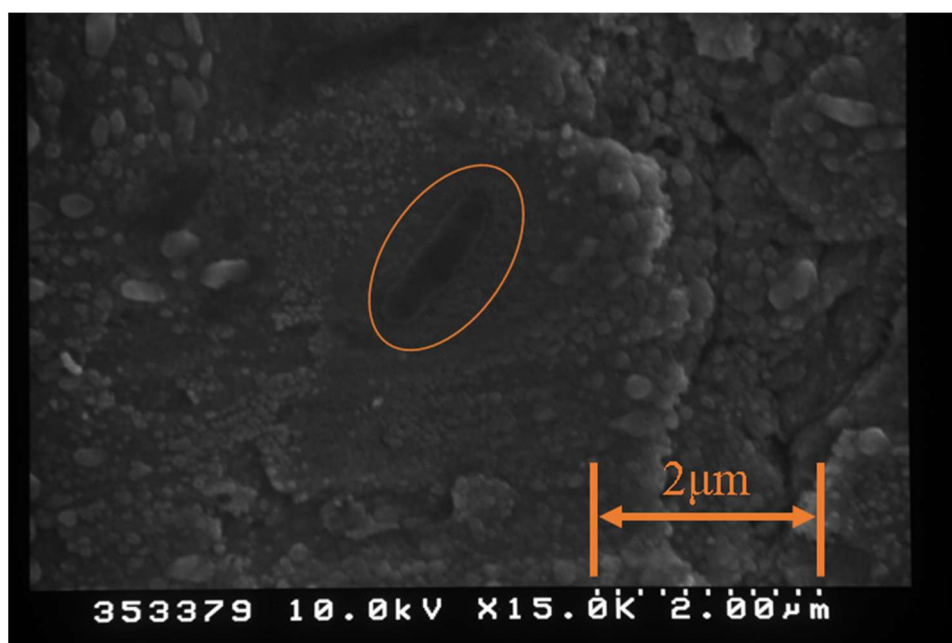


図 3.100 試験後の基板上で確認された微生物  
(無酸素銅同士フィルタ側表面粗さ 1.6 μm, 試験期間 28 日)

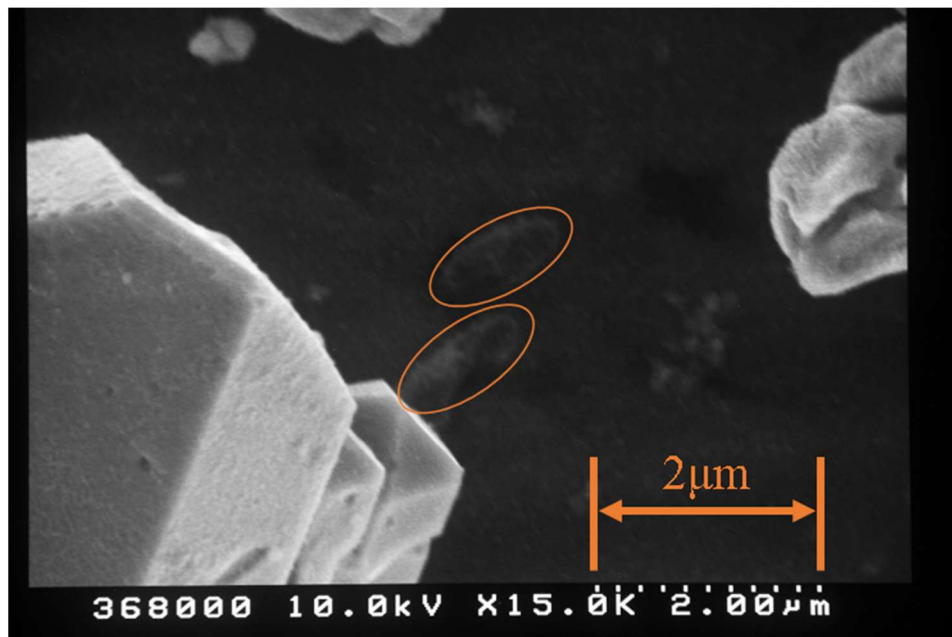


図 3.101 試験後の基板上で確認された微生物  
(基板アルミフィルタ側表面粗さ 1.6μm, 試験期間 21 日)

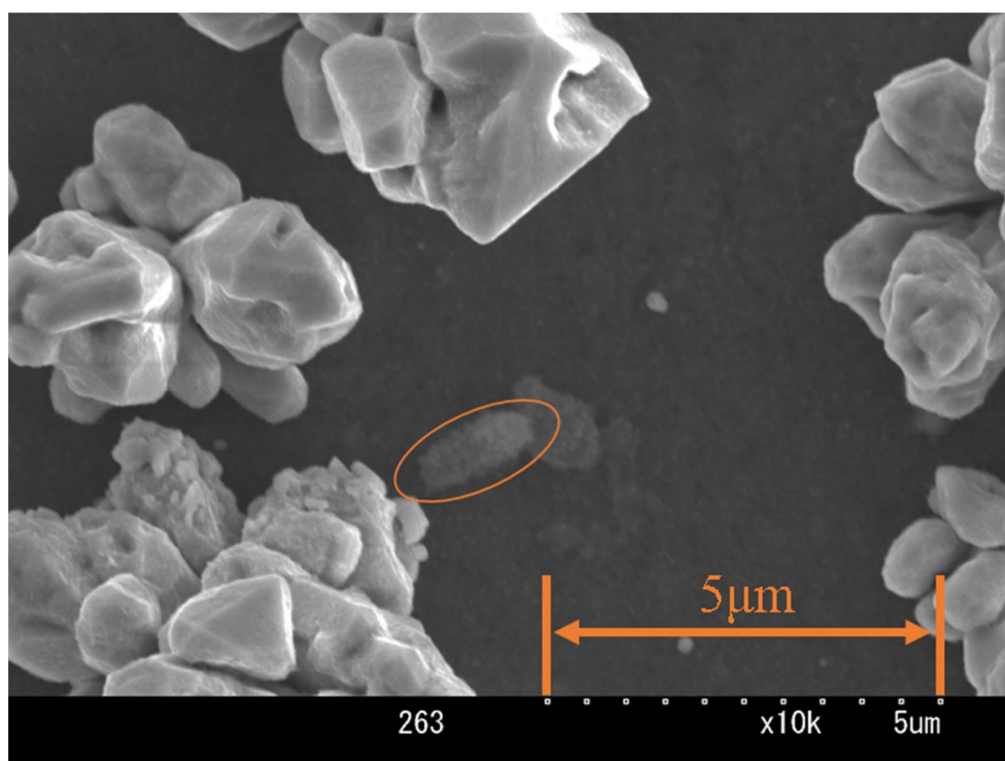


図 3.102 試験後の基板上で確認された微生物  
(基板アルミフィルタ側表面粗さ 0.05μm 試験期間 28 日)



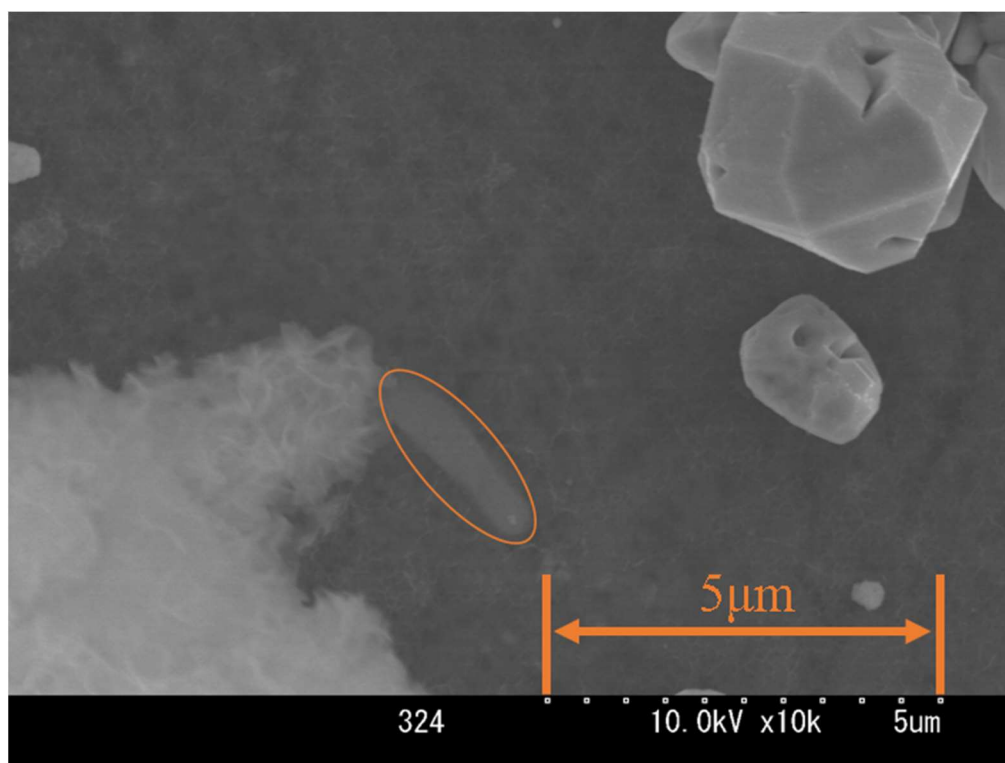


図 3.103 試験後の基板上で確認された微生物  
(マスク板アルミフィルタ側表面粗さ  $0.05\mu\text{m}$  試験期間 28 日)

最後に本研究で得られた結果を表 3.6 に示す。

表 3.6 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
無酸素銅同士 フィルタ側表面 粗さ0.05 $\mu$ m	1.6Cu0.05F 0.05Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2021年採取)	1	25.8～ 27.0℃	5日	24.5～ 27.2℃	3～5 週間	基板	3週目
	1.6Cu0.05F 0.05Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2021年採取)	1	25.1～ 26.2℃	5日	22.9～ 27.2℃	3～5 週間	基板	3週目
	1.6Cu0.05F 0.05Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2021年採取)	1	25.1～ 26.2℃	5日	22.9～ 27.2℃	3～5 週間	基板	3週目
	1.6Cu0.05F 0.05Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	滅菌 15×15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2021年採取)	1	25.8～ 27.0℃	5日	24.5～ 27.2℃	3～5 週間	-	×
	1.6Cu0.05F 0.05Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	滅菌 15×15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2021年採取)	1	25.1～ 26.2℃	5日	22.9～ 27.2℃	3～5 週間	-	×
	1.6Cu0.05F 0.05Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	滅菌 15×15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2021年採取)	1	25.1～ 26.2℃	5日	22.9～ 27.2℃	3～5 週間	-	×
無酸素銅同士 フィルタ側表面 粗さ1.6 $\mu$ m	1.6Cu1.6F 1.6Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	有菌 15×15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2021年採取)	1	25.1～ 26.6℃	5日	22.9～ 27.5℃	2～4 週間	基板	2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 <sup>2</sup>	有菌海水 (2021年採取)	1	25.6～ 26.5℃	5日	22.9～ 27.5℃	2～4 週間	基板	2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 <sup>2</sup>	有菌海水 (2021年採取)	1	22.9～ 26.3℃	5日	26.1～ 27.5℃	2～4 週間	基板	2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 <sup>2</sup>	有菌海水 (2021年採取)	1	26.2～ 26.7℃	5日	25.8～ 27.5℃	2～4 週間	基板	2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 <sup>2</sup>	有菌海水 (2021年採取)	1	26.4～ 27.0℃	5日	24.3～ 28.0℃	2～4 週間	基板	2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 <sup>2</sup>	有菌海水 (2021年採取)	1	26.5～ 27.0℃	5日	24.3～ 28.0℃	2～4 週間	基板	2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 <sup>2</sup>	有菌海水 (2021年採取)	1	26.1～ 26.7℃	5日	24.3～ 28.0℃	2～4 週間	基板	2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 <sup>2</sup>	有菌海水 (2021年採取)	1	25.8～ 26.7℃	5日	24.3～ 28.0℃	2～4 週間	基板	2週目
	1.6Cu1.6F 1.6Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	滅菌 15×15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2021年採取)	1	25.1～ 26.6℃	5日	22.9～ 27.5℃	2～4 週間	-	×
	1.6Cu1.6F 1.6Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	滅菌 15×15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2021年採取)	1	25.6～ 26.5℃	5日	22.9～ 27.5℃	2～4 週間	-	×
	1.6Cu1.6F 1.6Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	滅菌 15×15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2021年採取)	1	22.9～ 26.3℃	5日	26.1～ 27.5℃	2～4 週間	-	×
	1.6Cu1.6F 1.6Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	滅菌 15×15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2021年採取)	1	26.2～ 26.7℃	5日	26.7～ 27.5℃	2～4 週間	-	×
	1.6Cu1.6F 1.6Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	滅菌 15×15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2021年採取)	1	26.4～ 27.0℃	5日	24.3～ 28.0℃	2～4 週間	-	×
	1.6Cu1.6F 1.6Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	滅菌 15×15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2021年採取)	1	26.5～ 27.0℃	5日	24.3～ 28.0℃	2～4 週間	-	×
	1.6Cu1.6F 1.6Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	滅菌 15×15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2021年採取)	1	26.1～ 26.7℃	5日	24.3～ 28.0℃	2～4 週間	-	×
	1.6Cu1.6F 1.6Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C1020- 1/2H研磨面	滅菌 15×15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2021年採取)	1	25.8～ 26.7℃	5日	24.3～ 28.0℃	2～4 週間	-	×
	1.6Bs0.05F 0.05Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C2801- 1/4H研磨面	有菌 15×15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2021年採取)	1	25.8～ 27.0℃	5日	24.5～ 27.2℃	3～5 週間	マスク板	3週目
マスク板真鍮	1.6Bs0.05F 0.05Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C2801- 1/4H研磨面	有菌 15×15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2021年採取)	1	25.1～ 26.2℃	5日	22.9～ 27.2℃	3～5 週間	マスク板	3週目
	1.6Bs0.05F 0.05Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C2801- 1/4H研磨面	有菌 15×15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2021年採取)	1	25.1～ 26.2℃	5日	22.9～ 27.2℃	3～5 週間	マスク板	3週目
	1.6Bs0.05F 0.05Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C2801- 1/4H研磨面	滅菌 15×15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2021年採取)	1	25.8～ 27.0℃	5日	24.5～ 27.2℃	3～5 週間	マスク板	3週目
	1.6Bs0.05F 0.05Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C2801- 1/4H研磨面	滅菌 15×15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2021年採取)	1	25.1～ 26.2℃	5日	22.9～ 27.2℃	3～5 週間	マスク板	3週目
	1.6Bs0.05F 0.05Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C2801- 1/4H研磨面	滅菌 15×15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2021年採取)	1	25.1～ 26.2℃	5日	22.9～ 27.2℃	3～5 週間	マスク板	3週目
	1.6Bs0.05F 0.05Cu1.6-15C	C1020- 1/2H研磨面	C2801- 1/4H研磨面	滅菌 15×15mm <sup>2</sup>	有菌海水 (2021年採取)	1	25.1～ 26.2℃	5日	22.9～ 27.2℃	3～5 週間	マスク板	3週目



## 第4章 結論

本研究では、組み合わせる金属板に含まれる銅イオン濃度の差がMBDにおよぼす影響を調べるために、真鍮と無酸素銅、アルミニウムと無酸素銅の組み合わせで試験を行い、アルミニウムと無酸素銅の組み合わせではフィルタ側表面粗さの検討も行った。さらに、同条件での滅菌試験も行った。また、pH、溶存酸素濃度および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) これまでの研究より、マスク板りん青銅では滅菌処理を施すと基板側に有菌試験よりも多くの析出が確認される場合があることがわかっていたが、マスク板真鍮ではそのようなことはなく、有菌試験よりも少し少ない析出がマスク板側に確認された。また、この際の析出量は無酸素銅同士の有菌試験よりも多かった。
- (2) アルミニウムと無酸素銅の組み合わせ試験で基板をアルミニウムとした場合、これまでの試験で最も多い析出が基板側に確認された。滅菌処理を施すと析出量は大きく減少し、その量は無酸素銅同士の有菌試験よりも少し多い程度であった。
- (3) アルミニウムと無酸素銅の組み合わせ試験でマスク板をアルミニウムとした場合、基板アルミと基板真鍮よりは少ないが多くの析出がマスク板側に確認された。この結果よりアルミニウムと無酸素銅の組み合わせでは必ずアルミニウム側に粒子が析出することがわかった。これは真鍮と無酸素銅の組み合わせと同様の傾向である。
- (4) 基板アルミ試験においてフィルタ側表面粗さを $R_z=0.05\mu\text{m}$ とした試験と $R_z=1.6\mu\text{m}$ とした試験を同時に行い直接比較したところ、表面粗さの違いによって析出量や粒子サイズに大きな違いはないことがわかった。両条件ともに基板側に析出が見られた。
- (5) マスク板アルミ試験においてフィルタ側表面粗さを $R_z=0.05\mu\text{m}$ とした試験と $R_z=1.6\mu\text{m}$ とした試験を同時に行い直接比較したところ、基板アルミよりは析出量が少し少ないものの表面粗さの違いによって析出量や粒子サイズに大きな違いはないことがわかった。また、両条件ともにマスク板側に析出が見られた。これらの結果より、アルミニウムと無酸素銅の組み合わせ試験では、表面粗さの違いはMBDに大きな影響を与えないことがわかった。
- (6) pHは滅菌処理を施した直後の値が大きくなることを除いて試験中の大きな変化はなく、安定していた。しかし、試験片にアルミニウムを用いる場合は、試験期間が進むにつれてpHの値が減少していく傾向にあった。
- (7) 溶存酸素濃度DOは全体を通して滅菌処理を施した直後の値が小さくなる傾向にあった。これは、滅菌直後で水温が高い試験海水を測定したためだと考えられる。どの条件においても滅菌試験を除くとDOの値は試験前、試験後で大きな変化は見られなかった。
- (8) 銅イオン濃度は真鍮やアルミニウムを用いた試験では銅イオン濃度がほぼ増加せず0.5程度で停滞していた。これに対して無酸素銅同士では試験期間がすすむにつれて増

加する傾向が見られた。

- (9) SEM による観察を行った結果、試験前海水および試験後の基板、マスク板上から桿菌が観察された。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) 安達毅, 前田正史: 資源の枯渇性の真相, 学術の動向, 第 13 巻, 第 7 号, p.70-71, (2008).
- (2) 木下裕介, 井上裕太, 福重真一, 梅田靖, 小林英樹: 3305 銅の枯渇リスクに着目した長期エネルギーシナリオの実現可能性評価(OS9-7 ライフサイクル設計とサービス工学 VII, OS9 ライフサイクル設計とサービス工学), 設計工学・システム部門講演会講演論文集, 第 21 巻, p.583-588, (2011).
- (3) 保倉明子: 単細胞藻類を利用した有用メタルの回収, 日本地球化学会年会要旨集, 2019 年度日本地球化学会第 66 回年会講演要旨集, p.147-148, (2019).
- (4) 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, 第 50 巻, 第 9 号, p.411-417, (2001).
- (5) 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, 第 60 巻, 第 12 号, p.911-919, (2011).
- (6) 中村洋祐, 大塚将成, 治多伸介, 大森大輔: 硫黄酸化細菌の振とう培養によるし尿汚泥焼却灰からの最適リン溶出について, 廃棄物資源循環学会論文誌, 第 31 巻, p.1-12, (2020).
- (7) 三木理, 加藤敏朗: 鉄酸化細菌を活用した電気めっき排水からの金属分離回収, 表面技術, 第 62 巻, 第 11 号, p.549-553, (2011).
- (8) Kannan Badri Narayanan, Natarajan Sakthivel : Biological synthesis of metal nanoparticles by microbes, Advances in Colloid and Interface Science, Vol.156, p.1-13, (2010).
- (9) Shruti Vyas, Yen-Peng Ting : Microbial leaching of heavy metals using Escherichia coli and evaluation of bioleaching mechanism , Bioresource Technology Reports , Volume 9 , Article100368, (2020).
- (10) Jirong Lan, Yan San, Xiaohong Chen, Wei Zhan, Yaguang Du, Tian C. Zhang, Hengpeng Ye, Dongyun Du, Haobo Hou : Bio-leaching of manganese from electrolytic manganese slag by Microbacterium trichothecenolyticum Y1: Mechanism and characteristics of microbial metabolites, Bioresource Technology, Volume 319, Article124056, (2021).
- (11) Mohammad Meshkini, Abdoullah Samiee Bayragh : Bio-hydrometallurgical Extraction of Nickel from low grade lateritic nickel ore, AUT Journal of Civil Engineering, Volume6, Issue1, p.105-118 (2022).
- (12) 中川和也: 海水環境における金属表面への微生物作用に関する研究, 平成 3 年度修士論文, (1992).
- (13) 堀場智弘: 海洋微生物の材料プロセス機能を利用した加工法の開発に関する研究, 平成 5 年度修士論文, (1994).
- (14) 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).
- (15) 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).
- (16) 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).

- (17)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).
- (18)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).
- (19)富川皓生：海洋微生物を用いた銅粒子析出作用，令和 2 年度修士論文，(2021).
- (20)佐藤凌一：真鍮を用いた微細銅粒子析出作用の評価，令和 2 年度修士論文，(2021).
- (21)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).
- (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.10-15, (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.16, (2018).
- (24)好田和秀：海洋微生物を利用した銅粒子の析出，平成26年度修士論文，p.14-16, (2015).
- (25)好田和秀：海洋微生物を利用した銅粒子の析出，平成26年度修士論文，p.19-21, (2015).
- (26)好田和秀：海洋微生物を利用した銅粒子の析出，平成26年度修士論文，p.22-26, (2015).
- (27)好田和秀：海洋微生物を利用した銅粒子の析出，平成26年度修士論文，p.26-27, (2015).
- (28)好田和秀：海洋微生物を利用した銅粒子の析出，平成 26 年度修士論文，p.27-28, (2015).
- (29)三重県水産研究所：浅海定線観測結果，2020年度，調査地点8，参考URL；  
<http://www.pref.mie.lg.jp/suigi/hp/79877017487.htm>.
- (30)Stephen C.Dexter：Marine Corrosion, Metals Handbook Ninth Edition, Vol.13, Corrosion, p.893-907, (1987).
- (31)青木・井口・末永・井内・加藤 他：地球の水圏—海洋と陸水，東海大学出版会，p.41-42, (1995).
- (32)深見真之：海洋微生物による銅粒子の析出作用，平成25年度修士論文，p.60-61, (2014).
- (33)好田和秀：海洋微生物を利用した銅粒子の析出，平成26年度修士論文，p.43-52, (2015).
- (34)内山利光，長谷川実，松本裕志：海水成分を用いて生成するアルミニウムの化学皮膜に関する研究，金属表面技術，第 37 巻，第 4 号，p.178-183, (1986).
- (35)佐藤凌一：真鍮を用いた微細銅粒子析出作用の評価，令和2年度修士論文，p.59, (2020).
- (36)浦田隆行，徳満修三，清野竜太郎，田坂雅保：種々の加熱条件下における水道水中の残留塩素，トリハロメタン，2 - メチルイソボルネオール濃度変化，環境化学，第 9 巻，第 1 号，p.29-37, (1999).
- (37)山本甚一：空気の溶解，研究報告／新潟県立教育センター，第79巻，p.17-24, (1985).



## 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、実験に際して惜しみない御指示、御協力をいただいた堀家士誉氏、荒谷真伍氏、堀内弘太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。