

平成 21 年 4 月 28 日現在

研究種目：基盤研究 (C)  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19510101  
 研究課題名 (和文) ライフサイクルアセスメントに基づく鉛フリー快削銅合金の開発  
 研究課題名 (英文) Development of Lead-Free Copper Alloy Based on Life Cycle Assessment

研究代表者  
 末吉 秀一 (SUEYOSHI HIDEKAZU)  
 鹿児島大学・大学院理工学研究科・教授  
 研究者番号：70041548

## 研究成果の概要：

これまでに開発された鉛フリー銅合金には、被削性向上の目的でビスマス、セレン等の特殊元素が添加されている。しかし、これらの希少元素の使用は LCA の観点からは好ましくない。本研究では、硫化銅を分散させた新しい鉛フリー銅合金を開発した。この合金は従来の鉛フリー銅合金に匹敵する被削性と機械的性質を有すること、LCA 解析の結果、この合金の生産システムへの移行によって、地球環境への負荷は低減することが明らかになった。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2004年度			
2005年度			
2006年度			
2007年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2008年度	1,100,000	330,000	1,430,000
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

## 研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学 環境技術・環境材料

キーワード：鉛フリー銅合金、硫化銅、ライフサイクルアセスメント、エコマテリアル、被削性、機械的性質

## 1. 研究開始当初の背景

現在、人類はさまざまな地球規模の環境問題に直面している。これらを解決するために、近年、ライフサイクルアセスメント (LCA) に基づく材料開発が望まれるようになってきている。

我が国の水道器具には、長年 Pb を含む銅合金が使われてきた。しかし、Pb の浸出基準が 2003 年 4 月から 0.01 mg/L とかなり厳しく改訂された。そのため、これまで使用されてきた含 Pb 銅合金は使用できなくなり、Bi 等の特殊元素が添加された Pb フリー銅合金が広く用いられるようになってきている。しかし、LCA の観点から見ると、希少元素の添

加や多量の元素添加はできるだけ避けるべきである。また、この Pb フリー銅合金生産システムへの移行が LCA の観点から優れているか否かも明らかではない。LCA に基づく新しい Pb フリー銅合金の開発が望まれる。

## 2. 研究の目的

## (1) 新しい Pb フリー銅合金の開発

本研究では、まず Pb や Bi の代替快削成分を模索し、新しい Pb フリー銅合金を開発する。快削成分の種類、大きさ、形状および分布をコントロールする技術を確認すると共に、これらの組織学的要因が被削性や機械的性質におよぼす影響を明らかにする。溶湯中

に合金元素を添加する際、銅合金中の合金成分と反応することも予想されるので、熱力学的解析手法を用いて最適な合金系を探索する。なお、特殊かつ希少な元素の使用は、地球環境への負荷の増大、資源の枯渇、カスケードリサイクルの原因となるトランプエレメントの増加を招くため、できるだけ避ける。

### (2)新しい Pb フリー銅合金の LCA 解析

本研究で開発した Pb フリー銅合金、Bi 等の特殊元素が添加されている従来の Pb フリー銅合金およびこれまで使用されてきた含 Pb 銅合金についてそれぞれ LCA 解析を行い、新しい Pb フリー銅合金への移行が LCA の観点から優れているか否かを検証する。

## 3. 研究の方法

### (1)新しい Pb フリー銅合金の開発

銅合金としては青銅、添加材としては二硫化モリブデン( $\text{MoS}_2$ )をそれぞれ用いた。 $\text{MoS}_2$ を溶湯中に添加するときの最適方法を検討し、得られた青銅の組織を電子線マイクロアナライザーで観察すると共に、EDXを用いて素地および反応生成物の組成を調べた。X線回折を行い反応生成物の構造を解析した。また、 $\text{MoS}_2$ と青銅成分との反応を明らかにするため、熱力学的解析を行った。そして、これらの結果を基に  $\text{MoS}_2$ と合金成分との反応機構を明らかにした。一方、得られた青銅の被削性と機械的性質(引張特性および硬さ)を調べ、組織学的因子との関係を明らかにすると共に、含 Pb 青銅(CAC406)や Bi を添加した従来の Pb フリー青銅(CAC902)の被削性や機械的性質との比較も行った。

### (2)新しい Pb フリー銅合金の LCA 解析

評価対象は、含 Pb 青銅(CAC406)、Bi を添加した Pb フリー青銅(CAC902)および本研究で開発した新しい Pb フリー青銅(以後 New Pb-free bronze と記す)の3種類の青銅とした。LCA 解析には JEMAI-LCA Pro を用いた。インベントリ分析は、水道水配管用継手 10 kg (製品 50 個に相当) に対して行った。インベントリ分析におけるシステム境界は製品化までの工程(原料入手→鋳造→切削加工)とし、アセンブリ以降の工程は同一とみなし対象に含めなかった。地球温暖化、酸性化、エネルギー資源の消費、金属資源の消費についてインベントリ分析を行い、総合的に環境影響評価を行った。

## 4. 研究成果

### (1)新しい Pb フリー銅合金の開発

$\text{MoS}_2$ を添加した青銅中の化合物を EPMA で調べた結果を図 1 に示す。灰色相(化合物)には Cu と S は存在するが、Mo と Sn は認められない。灰色相を EPMA で点分析したところ、Cu ; 66.2 at%、S ; 33.6 at%で Cu : S=2 : 1 の結果が得られた。

$\text{MoS}_2$ と Cu の反応に関する標準生成自由エネルギー(Outokumpu Research HSC chemistry 5 を用いて計算)の温度による変化を図 2 に示す。 $\text{MoS}_2$ は 1463 K で添加したが、この温度では反応①の標準生成自由エネルギーは正、反応②の標準生成自由エネルギーは負となっている。このことは、 $\text{MoS}_2$ と Cu が反応して  $\text{Cu}_2\text{S}$  が生成されることを示唆している。このように、標準生成自由エネルギーの結果と EPMA 分析結果はよく対応している。

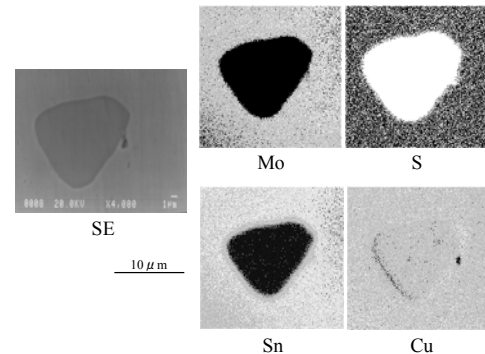


図 1 化合物の EPMA 分析結果

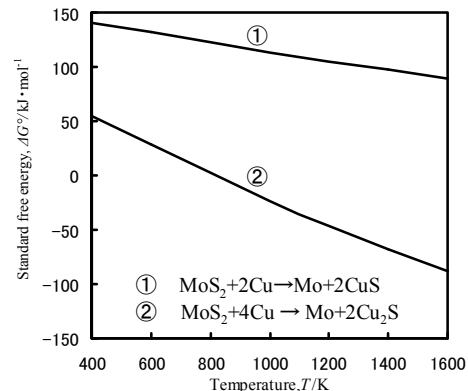


図 2  $\text{MoS}_2$ と Cu の反応に関する標準生成自由エネルギー

切削抵抗と摩擦係数の関係を図 3 に示す。快削成分を含まない BC は、摩擦係数が大きく、切削抵抗も高い。これに対し、 $\text{Cu}_2\text{S}$ を含む青銅(BLMS、BSMS1 および BSMS2)の摩擦係数および切削抵抗は、いずれも BC の摩擦係数の値より小さく、Bi を含む CAC902 と同等の値となっている。このことは、 $\text{Cu}_2\text{S}$ が摩擦係数を低減させることによって切削抵抗を低下させたことを示唆している。

せん断角  $\phi$ 、摩擦角  $\beta$  および工具すくい角  $\alpha$  の関係を図 4 に示す。せん断面が最大せん断応力方向( $45^\circ$ )と一致せず、若干ずれている。このずれには快削成分の存在が関係しているものと考えられる。

以上の結果より、 $\text{Cu}_2\text{S}$ が切屑/工具接触面で潤滑剤として作用して、摩擦係数が減少すると共に、せん断角が増大してせん断ひずみが減少するため、結果的に切削抵抗が減少し

たものと考えられる。

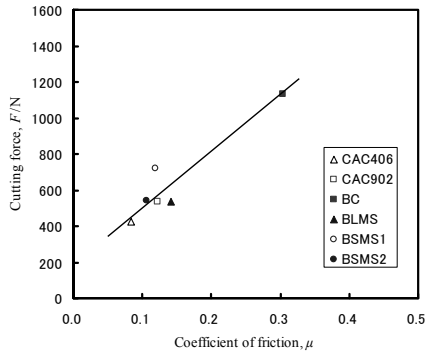


図3 切削抵抗と摩擦係数の関係

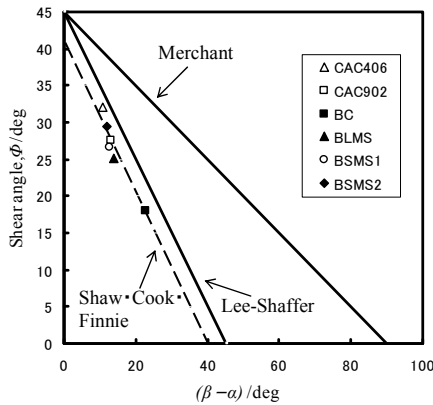


図4 せん断角、摩擦角および工具すくい角の関係

K10の工具を用いて三次元旋削した際に採取した切屑の外観を図5に示す。快削成分を含まないBCでは、連続型の切屑となっている。CAC406およびCAC902では細かく破断された切屑となっている。これはPbやBiがチップブレーカーとして作用することに起因している。Cu<sub>2</sub>Sを含む青銅の切屑を見ると、CAC406やCAC902の切屑に比べると若干大きい、カールした比較的小さな切屑となっており、切屑処理性は良好といえる。これは、PbやBiと同様に、Cu<sub>2</sub>Sがチップブレーカーとして作用したことを示唆している。

仕上げ面の表面プロフィールを図6に示す。BCの波形は比較的滑らかであるのに対し、CAC406、CAC902およびCu<sub>2</sub>Sを含む青銅(BSML)では波形の中に一部微細な凹凸が見られる。これは、快削成分であるPb、BiおよびCu<sub>2</sub>Sの影響と考えられる。仕上げ面の十点平均粗さRzによると、BCのRzの値は、理論粗さより僅かに大きな値となっていた。BLMSの仕上げ面粗さも、理論粗さより大きくなったが、その差異はBCと同程度であった。このようにCu<sub>2</sub>Sは、表面プロフィールには若干影響をおよぼすものの、仕上げ面粗さに対してほとんど影響をおよぼさない。なお、CAC406およびCAC902の仕上げ面粗さ

もBLMSと同程度であった。

以上のように、切削抵抗、切屑処理性および仕上げ面粗さの観点から被削性を総合的に評価すると、Cu<sub>2</sub>Sを含む青銅は、Pbを含むCAC406およびBiを含むCAC902と同等の被削性を有しているとみなすことができる。

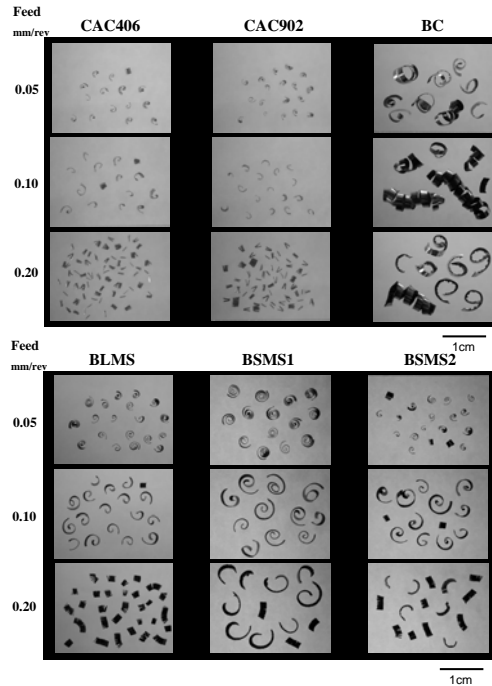


図5 三次元旋削後の切屑の外観

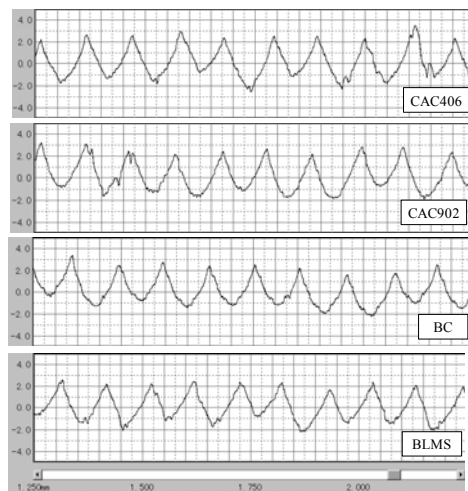


図6 仕上げ面の表面プロフィール

引張強さ(σ<sub>B</sub>)とCu<sub>2</sub>S量の関係を図7に示す。Cu<sub>2</sub>S量が増加するほど(言い換えるとMoS<sub>2</sub>の添加量が多いほど)、σ<sub>B</sub>は減少する傾向を示している。このことは、Moによる素地の固溶強化やCu<sub>2</sub>Sの分散による強度上昇より、空隙増加による強度低下の影響の方が大きいことを示唆している。

$\sigma_B$  と破断伸び( $\delta$ )の関係を図 8 に示す。本研究で用いたすべての青銅において、 $\sigma_B$  が小さくなるほど  $\delta$  も小さくなる傾向が認められる。日本水道協会 (JWWA) における基準値は、 $\sigma_B$  については 195 MPa 以上、 $\delta$  は 16 % 以上となっている。これを図中に破線で示した。 $\text{Cu}_2\text{S}$  を含む青銅は、いずれもこの基準値を満たしている。

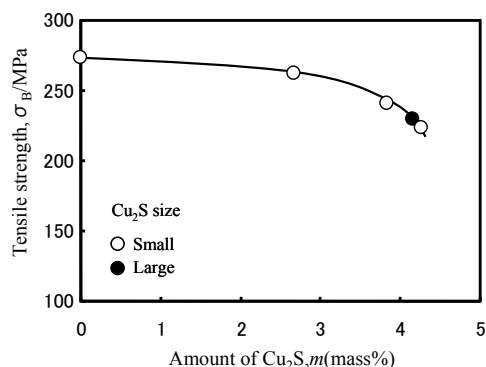


図 7 引張強さと  $\text{Cu}_2\text{S}$  量の関係

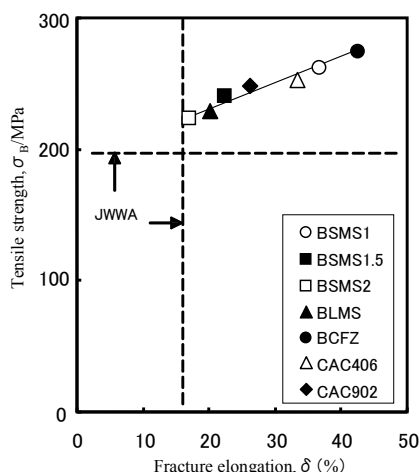


図 8 引張強さと破断伸びの関係

$\text{Cu}_2\text{S}$  を含む青銅(BLMS)の引張破面の EPMA 分析結果を図 9 に示す。SE 像を見ると、小さなディンプルが多く、深さも浅くなっている。これらのディンプルの中には介在物が存在するものも多い。面分析結果を見ると、介在物の部分で S の濃度が高くなっている。これを定量分析(点分析)した結果、 $\text{Cu}_2\text{S}$  であることが明らかになった。以上の結果は、空隙を起点とするボイドだけでなく、 $\text{Cu}_2\text{S}$  を核としてボイドが形成され、それらが成長・合体して破断に至ったことを示唆している。 $\text{MoS}_2$  を多量に添加すると、空隙が多くなることに加えて、多数の  $\text{Cu}_2\text{S}$  粒子が分散するため、それを核として形成されるボイドも多くなり、結果的にボイドは僅かに成長しただけで隣接しているボイドと合体し破断にいたることになる。図 8 において、 $\text{Cu}_2\text{S}$  量の多い

BSMS2 および BLMS で破断伸びが著しく低下したことから、同程度の  $\text{Cu}_2\text{S}$  量を有する BSMS2 と BLMS であっても、空隙数が多く、また  $\text{Cu}_2\text{S}$  粒子の数も多い BSMS2 の方が破断伸びが小さかったのは、このようなボイドの生成・合体挙動が密接に関係していると考えられる。

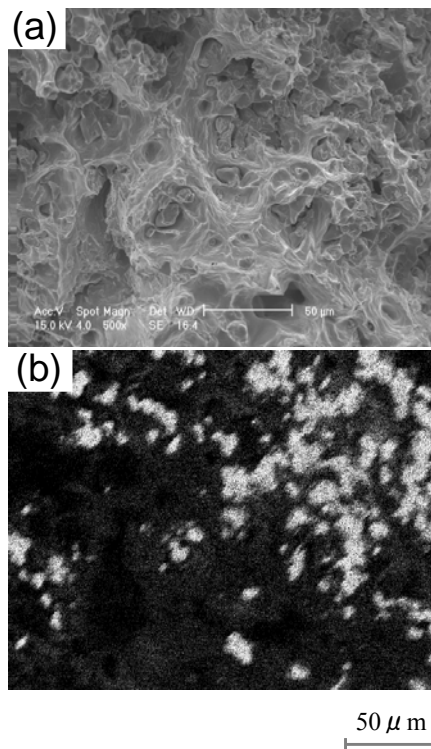


図 9  $\text{Cu}_2\text{S}$  を含む青銅(BLMS)の引張破面の EPMA 分析結果  
(a)SE 像、(b)S-K $\alpha$  線像

以上のように、 $\text{Cu}_2\text{S}$  を含む青銅の機械的性質は、素地の機械的性質だけでなく、空隙や  $\text{Cu}_2\text{S}$  の量および大きさにも依存する。これらを適切に制御できれば、Pb を含む CAC406 や Bi を含む CAC902 に匹敵する被削性と機械的性質を有する青銅を作成することも可能と考えられる。

## (2)新しい鉛フリー銅合金の LCA 解析

図 10 にシステム境界内の詳細なフローを示す。CAC406 では、含 Pb 青銅インゴット、銅合金スクラップおよび製造工程で生じた返り材( casting scrap) ( 鋳造品の中で製品に関係のない部分( 押湯部等)、不良品、切削加工で生じた切屑等) を主原料とし、成分調整用に少量のバージン Zn を用いた。銅合金スクラップは何回でも繰り返し使用できると仮定した。CAC902 では、含 Bi 青銅インゴットと製造工程で生じた返り材を主原料とし、成分調整用に少量のバージン Zn を用いた。一方、新しい Pb フリー青銅では、銅インゴット(リサ

イクル材)、バージン Sn および製造工程で生じた返り材を主原料とし、溶解後に  $\text{MoS}_2$  を添加した。いずれの青銅においても、 casting には砂型を用いた。 casting 後製品に関係のない部分 (押湯部等) を切断し、グラインダーで荒加工したのち、切削加工を行い製品とした。インベントリ分析に必要なデータとしては、原料入手工程は解析ソフトのデータベース、溶解・ casting 工程は水道器具製造メーカーの生産管理表を基に算出した。切削加工工程については、実際に各青銅を旋盤で切削し、その際の電流値を基に電力量を算出した。

エネルギー資源の消費量にそれぞれの特性化係数を乗じた値 ( $EC$ ) を図 11 に示す。原油の  $EC$  値が最も大きくなっている。これは、原油の特性化係数は比較的小さいが、青銅の溶解・ casting 工程での原油の消費量が多かったことによる。エネルギー資源の消費に対する影響は、新しい Pb フリー青銅が最も小さく、CAC902 に比べて約 32 % 低減されている。

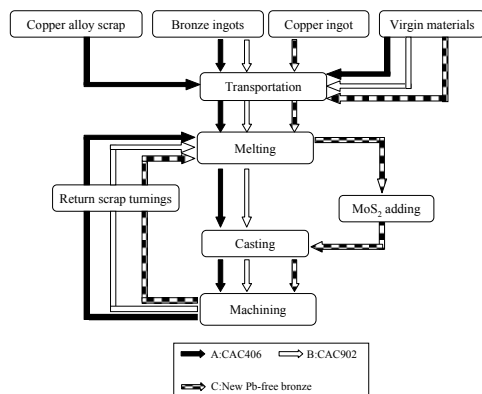


図 10 システム境界内の詳細なフロー

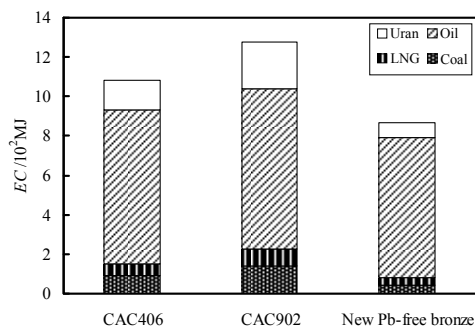


図 11 エネルギー資源の消費 ( $EC$ )

$\text{CO}_2$  の特性化係数を 1.0 (積分期間: 100 年) としたときの各地球温暖化ガスの特性化係数にそれぞれの排出量を乗じた値 ( $GW$ ) を図 12 に示す。いずれの青銅においても、 $\text{CO}_2$  の値が最も大きい。これは、 $\text{CO}_2$  の特性化係数 (1.0) は  $\text{CH}_4$  (23) や  $\text{N}_2\text{O}$  (296) よりかなり小さいものの、その排出量が非常に多

かったことによる。地球温暖化ガスへの影響は、新しい Pb フリー青銅が最も小さく、CAC902 に比べて約 65 % 低減されている。

$\text{SO}_2$  の特性化係数を 1.0 としたときの  $\text{NO}_x$  の特性化係数にそれぞれの排出量を乗じた値 ( $A$ ) を図 13 に示す。いずれの青銅においても、 $\text{SO}_2$  の値より  $\text{NO}_x$  の値の方が大きい。酸性化への影響は、新しい Pb フリー青銅が最も小さく、CAC902 に比べて約 54 % 低減されている。

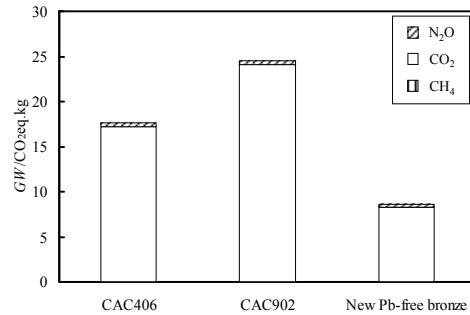


図 12 地球温暖化への影響 ( $GW$ )

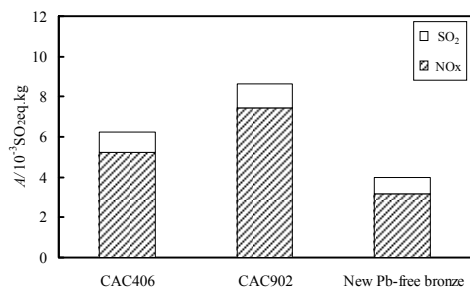


図 13 酸性化への影響 ( $A$ )

以上のように、 $EC$ 、 $GW$  および  $A$  のいずれにおいても、新しい Pb フリー青銅が最も小さく、次いで CAC406、CAC902 の順になっている。これは、先に述べたように、新しい Pb フリー青銅では原料として主に銅インゴットを用い、青銅インゴットを使用しなかったこと、CAC406 では原料として青銅インゴットを用いたが、その量を減らし、代わりに銅合金スクラップを原料の一部に用いたことが主な原因と考えられる。

特性化係数 ( $1/\text{世界の埋蔵量} \times 10^{12}$ ) に金属資源の消費量を乗じた値 ( $RC$ ) を表 1 に示す。CAC902 の値が他の青銅に比べて非常に大きくなっている。これは、Bi の消費量は少なかったものの、その特性化係数 (3846) が非常に大きいことに起因している。新しい Pb フリー青銅の値は CAC406 のそれより若干大きい、これは、比較的大きな特性化係数をする Sn の消費量が多かったことによる。新しい Pb フリー青銅の金属資源消費への影響は、CAC902 に比べて約 95 % 低減されている。

表 1 金属資源の消費 (RC)

Metal	Product		
	CAC406	CAC902	New Pb-free bronze
Zn	7.17x10 <sup>-1</sup>	1.17	7.50x10 <sup>-7</sup>
Sn	1.79x10 <sup>1</sup>	3.19x10 <sup>1</sup>	5.00x10 <sup>1</sup>
Cu	2.48x10 <sup>-6</sup>	2.49x10 <sup>-6</sup>	2.49x10 <sup>-6</sup>
Pb	2.01	4.25x10 <sup>-7</sup>	4.25x10 <sup>-7</sup>
Bi	0.00	1.05x10 <sup>3</sup>	0.00
Mo	0.00	0.00	1.04x10 <sup>1</sup>
S	0.00	0.00	2.38x10 <sup>-2</sup>
Total	2.06x10 <sup>1</sup>	1.08x10 <sup>3</sup>	6.04x10 <sup>1</sup>

表 2 に正規化の結果を示す。エネルギー資源の消費、地球温暖化、酸性化および金属資源の消費の中で、金属資源の消費の影響が非常に大きいことがわかる。各青銅の正規化の値を比べると、CAC902 の値が著しく大きくなっている。これは Bi 添加によって RC 値が増大したことに主に起因している。また、新しい Pb フリー青銅の正規化の値は CAC406 のそれより若干大きい、これも、Sn 量の増加によって RC 値が大きくなったことによる。CAC902 から新しい Pb フリー青銅に移行することによって、正規化の値は約 97% 低減される。

以上の分析結果を基に地球環境への影響を判断すると、新しい Pb フリー青銅は CAC 902 より地球環境への負荷が小さく、LCA の観点からは優位にあるといえる。

表 2 正規化の結果

	Product		
	CAC406	CAC902	New Pb-free bronze
GW	1.34x10 <sup>-11</sup>	1.87x10 <sup>-11</sup>	6.56x10 <sup>-12</sup>
A	3.54x10 <sup>-12</sup>	4.31x10 <sup>-12</sup>	1.29x10 <sup>-12</sup>
EC	5.46x10 <sup>-11</sup>	6.11x10 <sup>-11</sup>	4.60x10 <sup>-11</sup>
RC	5.27x10 <sup>-10</sup>	4.66x10 <sup>-8</sup>	1.57x10 <sup>-9</sup>
Total	5.99x10 <sup>-10</sup>	4.67x10 <sup>-8</sup>	1.62x10 <sup>-9</sup>

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

- 1) 末吉秀一、山野祐樹、前田義和、山田宏作：硫化銅を分散させた鉛フリー青銅のライフサイクルアセスメント、銅と銅合金、第 48 巻、第 1 号、(2009)掲載決定。(査読有)
- 2) H.Sueyoshi, K.Inoue, Y.Yamano, Y.Maeda and K.Yamada: Machinability of Copper Sulfide-Dispersed Lead-Free Bronze, Mater. Trans., Vol.50, No.4, (2009) 847-852. (査読有)
- 3) H.Sueyoshi, Y.Yamano, K.Inoue, Y.Maeda and K.Yamada : Mechanical Properties of Copper Sulfide-Dispersed Lead-Free Bronze, Mater. Trans., Vol.50, No.4, (2009) 776-781. (査読有)
- 4) 末吉秀一、井上健介、山野祐樹、前田義和、山田宏作：硫化銅を分散させた鉛フリー青銅の被削性、銅と銅合金、第 47 巻、第 1

号、(2008) 142-146. (査読有)

- 5) 末吉秀一、山野祐樹、井上健介、前田義和、山田宏作：硫化銅を分散させた鉛フリー青銅の機械的性質、銅と銅合金、第 47 巻、第 1 号、(2008) 147-152. (査読有)

[学会発表] (計 3 件)

- 1) 末吉秀一、山野祐樹、前田義和、山田宏作：硫化銅を分散させた鉛フリー青銅のライフサイクルアセスメント、銅及び銅合金技術研究会、平成 20 年 1 月 23 日、芝浦工業大学豊洲キャンパス
- 2) 末吉秀一、井上健介、山野祐樹、前田義和、山田宏作：硫化銅を分散させた鉛フリー青銅の被削性、銅及び銅合金技術研究会、平成 19 年 1 月 15 日、関西大学 100 周年記念館
- 3) 末吉秀一、山野祐樹、井上健介、前田義和、山田宏作：硫化銅を分散させた鉛フリー青銅の機械的性質、銅及び銅合金技術研究会、平成 19 年 1 月 15 日、関西大学 100 周年記念館

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

末吉 秀一 (SUEYOSHI HIDEKAZU)  
鹿兒島大学・大学院理工学研究科・教授  
研究者番号：70041548

### (2) 連携研究者

前田 義和 (MAEDA YOSHIKAZU)  
鹿兒島大学・工学部・技術専門職員  
研究者番号：80448563