

機関番号：82626

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20510092

研究課題名（和文） 黄銅表面からの鉛ナノウisker自然発生現象の解明

研究課題名（英文） The mechanism of spontaneous growth of Pb nano-whiskers on the surfaces of brasses

研究代表者

孫 正明 (SUN ZHENGMING)

独立行政法人産業技術総合研究所・サステナブルマテリアル研究部門・主任研究員

研究者番号：70344190

研究成果の概要（和文）：

各種鉛黄銅合金を切削等の加工表面から室温において鉛ウiskerの自然発生現象が確認された。加工面に残留応力が確認されたが、ウiskerの発生状況との関連性が薄い。熱分析により銅合金には加熱中に鉛の融解吸熱ピークが確認されたが、冷却中に明白な放熱ピークが見られなく、鉛は過冷却状態に存在し、ウiskerの発生原因になっている可能性を示唆している。長時間60℃の空気に晒されても、ウiskerの発生が影響されなかった。

研究成果の概要（英文）：

Spontaneous growth of lead whiskers at ambient temperature in various brass alloys were observed on the cut or ground surfaces. Residual stresses were measured on the surfaces but were found irrelevant to the whisker growth from the alloys. The results of thermal analysis demonstrated that while well-defined endothermic peaks, caused by melting of lead, were measured during heating, no well-defined exothermic peak during cooling was observed. This implies the possibility of the existence of supercooled lead in brasses, which is responsible for the spontaneous lead whisker growth. Long term exposure to air at 60℃ did not affect the whisker formation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2009年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

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：人間生活環境、Cu-Zn合金、鉛毒性、応力、再結晶

1. 研究開始当初の背景

黄銅（真鍮）は最も古い金属材料の一つであり、その優れた機械特性、耐食性、装飾性のため、家電、時計、自動車、水周り製品な

どの分野を始めとして広く利用されている。黄銅の切削加工性を向上させるために、人体に有害であるにも拘わらず、鉛を数パーセント添加した快削黄銅や鍛造用黄銅などが大量に使われており、最新のRoHS規制でも銅合金

中の鉛は4%までの含有が許容されている。健康や環境重視の観点から鉛フリー黄銅の研究開発が進められているが、現在でも鉛黄銅合金が市場の主流となっており、銅合金中の鉛含有量は増加傾向にあることがアメリカ銅合金協会の調査で明らかにされている。

研究代表者は、電子材料や高強度材料などへの応用を目的とした金属やセラミックス材料に関する研究を行ってきたが、これらの研究の過程で、SEM観察の試料台に使用した黄銅を切削や研磨加工すると、表面から鉛金属がナノウイस्カーとして室温で自然発生・成長することを偶然に見出した。たとえば、鉛黄銅を研磨紙で軽く擦るだけで、表面から直径数十から百数十ナノメートル、長さ数百マイクロメートルまでの鉛ナノウイस्カーが発生し、最大7.4ナノメートル/秒という大きな速度で成長した。また、これらのウイस्カーの成長速度は酸素濃度などの材料雰囲気の影響を顕著に受けることが、その後の研究で判明した。

これまでも、Sn、Cd、Bi、Znなどの低融点金属のウイस्カーの室温自然発生や高温でのAlウイस्カーの自然発生が報告されており、金属間化合物の生成による体積膨張や熱応力の影響など、種々のメカニズムが提唱されてきた。しかしながら、いずれのモデルも他の実験結果との矛盾が多く、統一的な説明を可能とするモデルは確立していない。

黄銅から発生する鉛ナノウイस्カーも、これまでに提案されたメカニズムでは説明できない。Cu-Zn合金の結晶粒界に分布している鉛が残留応力によって機械的に押し出される、または、再結晶により試料表面から成長する、などのモデルが考えられるが、このようなモデルの検証・説明が本研究の最終的な目標である。

申請者らが見出した鉛ナノウイस्カーの自然発生は、黄銅の精錬や切削加工などの製造現場のみならず、日常生活においても、鉛の空気中への飛散や水中への溶出などの危険性が大きいことを示唆するものであり、黄銅材料における鉛ウイस्カー発生の全体像と原因の解明を急ぐ必要がある。

金属ウイस्カーは、一般の金属に比べ含まれる転位の数が極端に少ないため、その強度は金属結晶の理想値に近く、新たな高強度材料やナノ材料としても期待されており、ウイस्カーの生成メカニズムの解明は重要な課題である。黄銅から鉛ナノウイस्カーが発生するメカニズムを明らかにすることは、このような観点からも重要である。

2. 研究の目的

現在広く使用されている各種快削黄銅や鍛造黄銅などの鉛ナノウイस्カー発現現象を解析し、それらの成長速度、サイズ、発生密度などの基本データを収集し、ウイस्カー発生の全体像を明らかにする。

鉛黄銅を加工する際に発生する残留応力や加工熱、雰囲気などがウイस्カー発生に与える影響、および、マトリックス結晶やウイस्カーの結晶方位とウイस्カー成長との関係を明らかにする。その結果に基づいて鉛ウイस्カー発生のメカニズムを提案し、他の低融点金属のウイस्カー発生現象にも一般化できるモデルを構築する。

黄銅材料の鉛ナノウイस्カー発生現象の全体像を明らかにし、環境に与える影響や発生原因などに関する知見を生産現場や製品ユーザに提供し、鉛汚染の危険性に対する注意を喚起する。

鉛ウイस्カー発生のメカニズム解明を通して、高強度材料やナノ材料などの新材料創出につながる金属ウイस्カーの発生メカニズムの普遍的理解に貢献する。

3. 研究の方法

わが国で広く使用されている各種快削黄銅や鍛造黄銅などを試料として、切削、機械研磨、電解研磨などの表面加工を行い、発生する鉛ナノウイस्カーの成長速度、サイズ、発生密度などの基本データを収集し、ウイस्カー発生の全体像を明らかにする。また、表面加工により生ずる残留応力や加工熱がウイस्カー生成に与える影響を明らかにする。これらの知見や酸素濃度などの材料雰囲気がウイस्カー成長に及ぼす効果などを考慮して、鉛ナノウイस्カーの発生モデルを構築する。さらに、他の低融点金属ウイस्カーの発生メカニズムへの一般化の可能性について考察する。

鉛黄銅材料における鉛ナノウイस्カー発生の全体像を明らかにするために、市販鉛黄銅の切削加工により試験片を作製し、走査型電子顕微鏡などにより、各種合金から発生するウイस्カーの成長速度、サイズ、分布などを測定・解析し、基礎データとして収集・整理する。対象とする試料は以下の通りである（JIS H3250）。比較のために、鉛含有快削リン青銅（JIS H3270）についても同様の実験を行う。

- ①黄銅：C2800（Cu:59.0～63.0、Pb:0.1以下）、
- ②高力黄銅：C6782（Cu:56.0～60.5、Pb:0.5以下）、
- ③快削黄銅：C3601（Cu:59.0～63.0、

Pb:1.8~3.7)、④快削黄銅：C3605(Cu:56.0~60.0、Pb:3.5~4.5)、⑤鍛造用黄銅：C3712(Cu:58.0~62.0、Pb:0.25~1.2)、⑥鍛造用黄銅：C3771(Cu:57.0~61.0、Pb:1.0~2.5)、⑦快削リン青銅：C5341(Pb:0.8~1.5)、⑧快削リン青銅：C5441(Pb:3.5~4.5)。

これらの結果に基づいて代表的な組成の黄銅試料を選び、加工条件、温度、合金マトリックスやウイスカーの結晶方位がウイスカーの発生・成長に及ぼす影響を明らかにする。

(1)加工条件の影響

材料加工による残留応力がウイスカー発生の原因として考えられるので、加工方法を変えてウイスカーの発生状況を調べる。そのため、以下の方法により試料を作製して、ウイスカー発生を観察し、比較する。

- 切削加工：(加工残留応力が大)
- 機械研磨：(加工応力が低減される)
- 電解研磨：(加工応力が除去される)

加工により生じた残留応力がウイスカー発生の原因であれば、加工応力を低減ないし除去することにより発生密度や成長速度の減少が推定されるので、電解研磨表面を持つ試験片に試験機などを用いて応力を加えることにより、ウイスカー成長の応力依存性を定性的・定量的に調べることができる。

(2)温度の影響

切削加工または研磨加工により発生する加工熱は、熱応力または鉛の直接加熱として作用し、ウイスカーを発生させることが考えられる。たとえば、Fe-Pb系を350℃で加熱すると鉛のウイスカーが発生することが観察された。そこで、切削加工試料(加工応力あり)と電解研磨試料(加工応力なし)を異なる温度に加熱し、ウイスカーの発生状況を比較すれば、加工熱の影響を調べることができる。

(3)合金マトリックス結晶方位の影響

SEM観察による予備的な実験結果から、黄銅表面に発生するウイスカーの密度は表面に分布する鉛サイト総数の2%に過ぎず、98%以上の鉛サイトからはウイスカーが発生しないことを見出している。鉛の再結晶温度は非常に低く、20℃付近にあるので、加工試料表面に発生する塑性変形による再結晶が室温で起き、ウイスカー発生の原因となることが考えられる。塑性変形による再結晶は周囲のマトリックスの α と β 相の結晶方位と関係している可能性が高いので、EBSP法を用いて、研磨表面の α 、 β 相の結晶方位マッピングを行い、鉛ウイスカーの発生分布と比較すれば、発生メカニズムに関する知見が得られるものと期待される。

4. 研究成果

鉛黄銅材料における鉛ナノウイスカー発生の全体像を明らかにするために、各種市販鉛黄銅合金(C3604、C3712、C3771、C4622、C6782、C2801など)を入手し、切削加工により試験片を作製してから光学顕微鏡や走査型電子顕微鏡などの手法により調べた。その結果、すべての黄銅合金の表面から室温において鉛ナノウイスカーの自然発生現象が確認された。また、鉛含有量の高い黄銅合金により多くのウイスカーが自然発生することがわかった。観察された鉛ウイスカーの直径は数十から数百ナノメートルであり、長さは数百マイクロメートルまでであり、密度が400本/平方ミリを超えたこともあった(図1)。これらの成果を日本金属学会春期大会などの場で発表した。

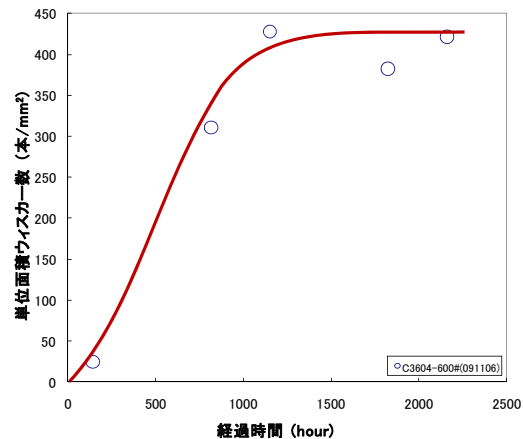


図1 研磨(600#研磨紙)後の快削黄銅C3604表面から自然発生した鉛ウイスカーの密度

この結果を踏まえて、鉛ウイスカーが最も多く観察されたC3604合金(快削黄銅)を研究対象材料とし、鉛ナノウイスカーの自然発生メカニズムを解明するために、異なる表面研磨などの加工処理を施し、その影響を調べた。

C3604合金に対して、機械切断加工、120#、600#、1200#研磨紙による研磨、バフ研磨および化学エッチング等の処理を行い、それらの表面における残留応力をX線回折法により測定した。また、これらの試料表面をSEMにより定期的に観察し、表面から自然発生した鉛ウイスカーの数量、寸法を測定した。その結果、異なる表面研磨などの加工処理を施してから、表面における残留応力はそれほど差が見られなかったが、ウイスカ

一の発生状況は著しく異なることが分かった。例えば、ウィスカーが最も多く発生した600#研磨表面には残留応力が平均的なレベルにあるが、ウィスカーが全く発生しないバフ研磨およびバフ研磨後に化学エッチングした表面には平均より高い残留応力が測定された。(図2、図3)

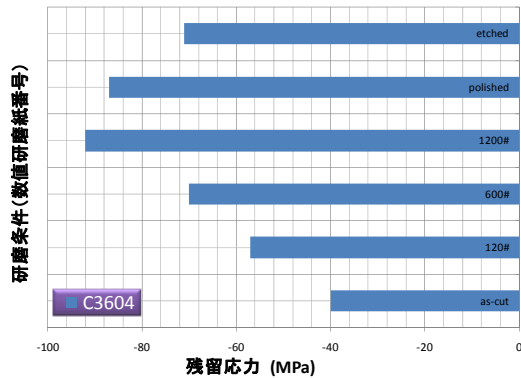


図2 快削黄銅C3604を種々の加工を施した後の残留応力測定値

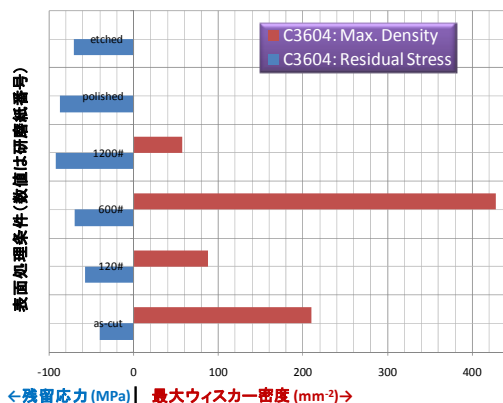


図3 快削黄銅C3604を種々の加工を施した後の鉛ウィスカーの密度 (残留応力測定値も表示)

これらの結果から、ウィスカーの自然発生が応力による現象との一般的な見解を見直す必要がることが分かった。そこで、黄銅合金における低融点金属鉛の挙動を調べ、ウィスカーの発生メカニズムを解明することを行なった。また、ウィスカーの発生状況に及ぼす温度の影響も調べた。

融点が室温近傍にある金属ガリウム (Ga) を含有するCr₂GaC-Ga系模型材料を用い、低融点金属ウィスカーの発生と物質移動・凝固などの相互関係を調べたところ、金属Gaが凝固過程に、50℃以上の過冷却現象を突き止めた。また、同じ手法である走査型熱量分析(DSC)を用い、黄銅C3604およびリン

青銅C5341を熱分析した結果、加熱中にいずれの場合にも鉛の融解吸熱ピークが確認されたが、冷却中に明白な放熱ピークが見られなかった(図4)。この現象は繰り返し加熱・冷却過程で再現され、酸化等の非可逆現象から起因する可能性を排除した。これらの結果は銅合金の中にある鉛は過冷却状態に存在し、ウィスカーの発生原因になっている可能性を示唆している。また、バフ研磨やエッチングした試料表面にウィスカーが発生しないため、予定したEBSP法での分析が不能であった。なお、長時間60℃の空気に晒されても、ウィスカーの発生が影響されなかった。

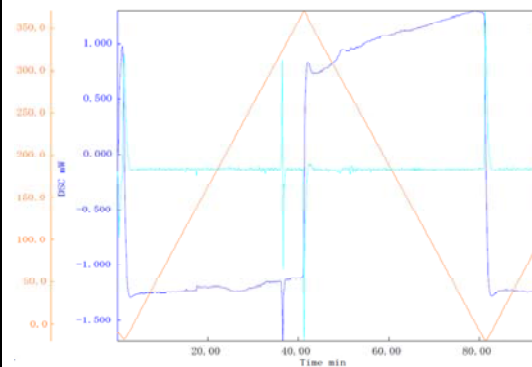


図4 快削黄銅C3604試料の示差走査熱量測定(DSC)結果

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計4件)

- ① Spontaneous Growth of Metal Whiskers at Room Temperature, Z. M. Sun, H. Hashimoto, W. W. Barsoum, *The 7th International Forum on Advanced Material Science and Technology*, 2010. 06. 27, Dalian, China.
- ② Spontaneous growth of Pb and Ga whiskers at room temperature, any resemblance to Sn whiskers?, 孫 正明, 第25回JIEPSnウィスカ研究会, 2009年7月13日、東京。
- ③ 自然発生型金属ウィスカー: 古い現象・新しい挑戦, 孫 正明, 橋本 等, 杜 宇雷, 田 無辺, 日本金属学会2009年春期大会, 2009年3月28日、東京。
- ④ 黄銅表面からの鉛ナノウィスカー自然発生現象, 孫 正明, 橋本 等, 産総研第2回ナノテクテクノロジー・材料・製造分野研究交流会, 2008年11月4日、つくば。

[その他]
ホームページ等
<http://staff.aist.go.jp/z.m.sun/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

孫 正明 (SUN ZHENGMING)
独立行政法人産業技術総合研究所・
サステナブルマテリアル研究部門・
主任研究員
研究者番号：70344190

(2) 研究分担者

橋本 等 (HASHIMOTO HITOSHI)
独立行政法人産業技術総合研究所・
東北産学官連携センター・
総括主幹
研究者番号：70357771