

鉛フリー銅合金の開発

Development of Lead-Free Copper Alloy

山本匡昭* 平井良政* 前殿裕章* 上田 泰* 田浦久仁**

Masaaki Yamamoto, Yoshimasa Hirai, Hiroaki Maedono, Yasushi Ueda, Hisato Taura

2003年4月から厚生労働省令の施行に伴い、水道水中への鉛の水質基準が強化され、水道用部材に対する鉛の浸出評価基準も改正された。このような経緯から、従来、バルブや継手などに使用されてきた鉛を含む銅合金の使用が制限され、鉛フリーもしくは鉛レス銅合金の適用が望まれている。

そこで、当社では、平成12年度より鉛フリー銅合金の開発に着手し、水道用部材に代表されるJIS H 5120 CAC406と同等の鋳造性、機械的性質、浸出性能を有する鉛フリー銅合金を開発することができたので、以下に報告する。

In accordance with enforcement of ministry ordinance for Ministry of Health, Labour and Welfare in April of 2003, appraisal standard of lead elution by appliances for drinking water in Water Works Law was revised because the water quality standard on lead for drinking water was tighten up. Then, application of new kind of alloy such as Lead-free or Lead-less copper alloy is much expected for valves and joints because the use of copper base alloy including lead as material of drinking water appliances is narrow.

Therefore, the development of Lead-free copper alloy was begun at 2000 in Kurimoto and finally, new alloy was successfully developed. The new developed alloy has equivalent quality of JIS H5120 CAC406 (the most used for drinking water appliances) in terms of castability, mechanical property and leaching behavior.

The detail of the development on Lead-free copper alloy is reported following.

1. はじめに

これまで、日本における鉛の水質基準は、0.1mg/L以下と規定されていた。しかし、1992年に世界保健機構(WHO)は、飲料水の水質ガイドラインとして「飲料水中の鉛含有量は、0.01mg/Lが望ましい」と勧告し、これを受けて、厚生労働省は、同年に水質基準を0.05mg/L以下に強化した。また、概ね10年を目処にWHO勧告の基準値にする取組みを決め、2003年4月に厚生労働省令により、鉛の水質基準は、0.01mg/L以下に強化された^{1), 2)}。

人体に対する鉛の有害性は、体内に一度蓄積されると外に代謝することが非常に困難な物質であり、蓄積が進むと神経障害や消化器系の異常を起こすとされている。さらに、最近の疫学調査によると、低濃度であっても鉛を長期間摂取すると、乳幼児の発達障害を引き起こし、内分泌攪乱作用があるとも言われている³⁾。

そこで、本研究は、有害な鉛を含有しない鉛フリー銅合金の合金開発および製品による部品性能試験を行い、従来、鉛が4.0～6.0wt%含有されているJIS H 5120 CAC406(以下、CAC406とする。)とほぼ同等の特性を有する鉛フリー銅合金を開発できたので、以下に報告する。

2. 開発目標

鉛フリー銅合金の開発において、合金開発および製品による部品性能試験について、以下の目標を設定し、検討を行った。

2.1 合金開発

a) 鋳造性

溶解性、湯流れ性およびひけ巣やマイクロボロシティの発生程度がCAC406と同等。

b) 機械的性質

機械的性質は、CAC406の基準値を目標値とした。

表1 機械的性質

項目	目標値
引張強さ (MPa)	195 以上
伸び (%)	15 以上

c) 浸出性能

表2 浸出基準値

項目	目標値
Pb 浸出量 (mg/L)	0.001 以下

d) 切削性

切削条件がCAC406と同様

2.2 製品試作と評価

合金開発目標を満たした鉛フリー銅合金について、工業的規模において部材を試作し、その性能を検証した。また、試作した部材を製品へ適用し、CAC406部材を使用した製品と比較評価した。

いずれも、目標は、CAC406と同等以上の性能を有するものとした。

* 技術開発本部 ナノ・材料研究所

** バルブ事業部 バルブ技術部

3. 実験方法

3.1 供試材

供試材の目標化学成分の範囲を表3に示す。評価基準材には、CAC406を適用し、鉛フリー銅合金の開発材(以下、開発材とする)には、Cu-Ni-Sn-ZnをベースにBi、Pと不純物としてSi、Pbを含有した合金について成分設計を行った。開発材は、表3に示す化学成分範囲内で設定した各合金成分について高周波誘導溶解炉を用いて溶解後、各試験用のCO₂鋳型に鋳造を行った。

3.2 鋳造性評価

鋳造性は、供試材の作製時に、溶解および鋳造技術を確認した後、図1に示す渦巻き試験用鋳型に鋳造し、渦巻き部に刻印された溝のポイントを数えCAC406と開発材の比較評価を行った。また、肉厚を20、30、40mmと変化させた階段状の鋳型に鋳造し、各肉厚の中心部切断面について浸透探傷試験を行い、肉厚の増加によるひけ巣およびマイクロポロシティの発生状況について同様に比較評価を行った。

3.3 機械的性質

供試材は、JIS H 5111のA号供試材を鋳造した後、JIS Z 2201にしたがって4号試験片に機械加工を行った。次に、JIS Z 2241にしたがって引張試験を行い、引張強さおよび伸びを測定した。

3.4 浸出試験

浸出試験は、日本水道協会制定のJWWA Z 108 - 浸出試験方法およびJWWA Z 110 - 浸出液の分析方法に従い

試験を行い、Pbの浸出量を調査した。浸出液と試験体の接触面積比は、1,000、2,000cm²/Lの2水準とし、リサイクル材などの使用により不可避免的にPbが含有されることを考慮し、合金中にPbを0.2、0.5wt%の2水準含有させた試験体についても調査を行った。

3.5 切削性

切削試験条件を表4に示す。切削性は、旋盤により得られた主分力、送分力、背分力の3つの応力を測定後、被削性係数を算出し開発材とCAC406材の開発材の比較評価を行った。また、旋盤加工後の試験片の表面粗さ(Ra)および切削粉の形状について同様に比較評価した。

4. 実験結果および考察

4.1 鋳造性の評価

a) 湯流れ性

評価基準材であるCAC406と開発材の鋳込温度と渦巻き試験片ポイントの関係について図2に示す。CAC406では、鋳込温度の上昇に伴いポイントが増加し、湯流れ性が良好になることがわかる。また、このCAC406の2点を結び、渦巻き試験片ポイントをSP、鋳込温度をCTとして関係式を求めると、 $SP = 0.1125CT - 111.75$ が得られた。上記の結果から、この直線上もしくは上部にあるポイントは、湯流れ性がCAC406と同等もしくは優れていることになり「○」、また、図2のグラフ中の直角三角形内にあるポイントは、CAC406よりやや劣るものの、従来の製造方法で対応できると考え「△」、上記以外の範囲は、実操業上の観点から「×」と評価した。湯流れ

表3 目標化学成分の範囲 (wt%)

No.	Ni	Sn	Zn	Bi	P	Pb	Si	Cu
CAC406	≤ 1.0	4.0 ~ 6.0	4.0 ~ 6.0	—	≤ 0.05	4.0 ~ 6.0	≤ 0.01	Bal.
開発材	0 ~ 3.0	2.0 ~ 8.0	2.0 ~ 10.0	0.5 ~ 3.0	0.010 ~ 0.040	0 ~ 0.5	0 ~ 0.25	Bal.



図1 渦巻き試験片形状

表4 切削試験条件

項目	条件値
使用工具	超硬
切削速度 (m/min)	100、200、400
切込量 (mm)	1.0
送り量 (mm/rev)	0.1

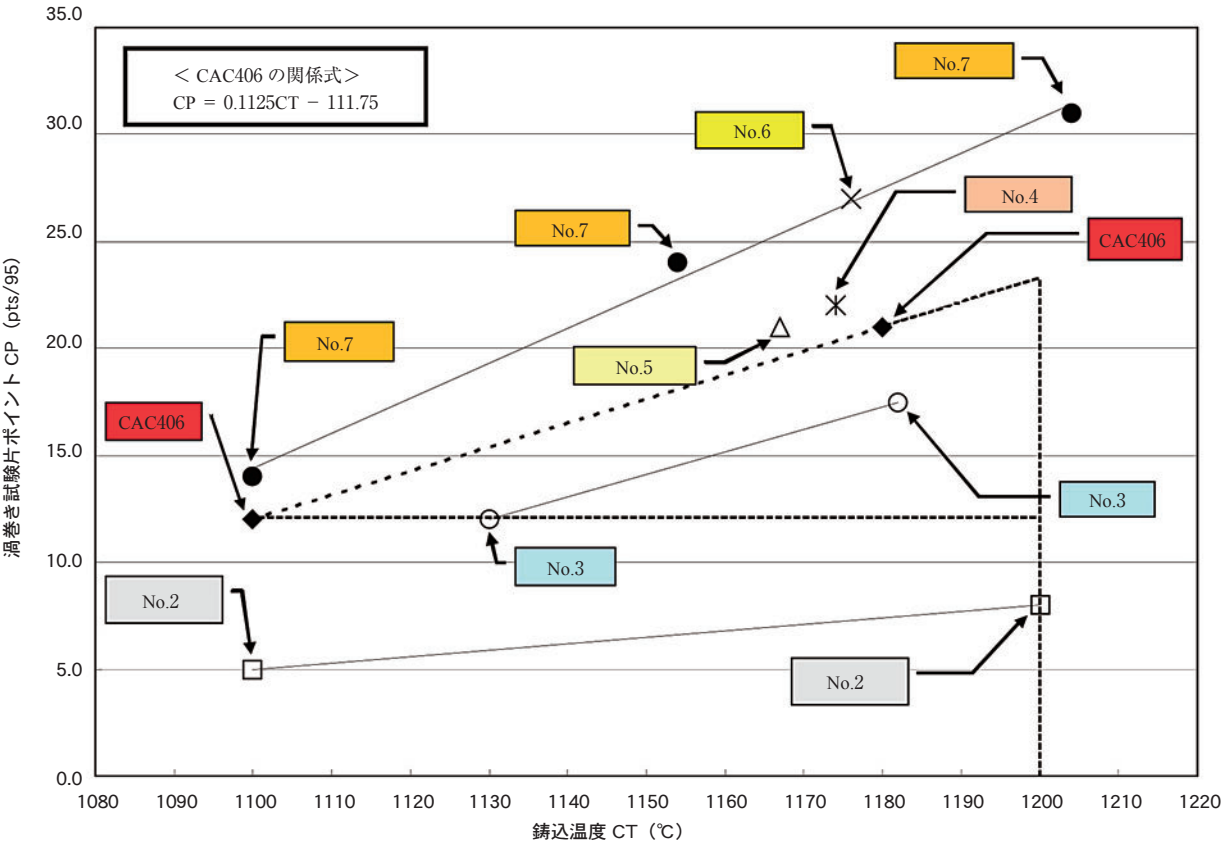


図2 CAC406と開発材の鋳込温度と渦巻き試験片ポイントの関係

表5 湯流れ性評価結果

No.	化学成分 (wt%)	鋳込温度 (°C)	ポイント (pts)	評価
CAC406	0.15Ni-5.8Sn-5.1Zn-5.4Pb-0.02P-Cu Bal.	1,100	12	基準
		1,200	21	
2	2.5Ni-5.0Sn-2.1Zn-0.5Bi-0.02P-Cu Bal.	1,100	5	×
		1,200	8	×
3	2.5Ni-2.7Sn-6.0Zn-0.6Bi-0.02P-Cu Bal.	1,130	12	△
		1,182	18	△
4	2.5Ni-2.6Sn-6.5Zn-0.5Bi-0.03P-0.25Si-Cu Bal.	1,174	22	○
5	2.5Ni-2.6Sn-10.1Zn-0.5Bi-0.02P-Cu Bal.	1,167	21	○
6	2.5Ni-2.4Sn-11.5Zn-0.4Bi-0.02P-0.25Si-Cu Bal.	1,176	27	○
7	2.7Ni-2.7Sn-7.8Zn-0.6Bi-0.04P-Cu Bal.	1,100	14	○
		1,154	24	○
		1,204	31	○

性の評価結果を表5に示す。湯流れ性は、Zn、Si、P含有量を増加させることで、CAC406と同等以上の湯流れ性を有することがわかった。

b)階段状供試材による浸透探傷試験

評価基準材であるCAC406と開発材の各成分の配合割合と階段状供試材の各肉厚における浸透探傷試験結果を図3に示す。CAC406材は、各肉厚においてひけ巣欠陥やマイクロポロシティの発生もなく良好であった。次に、開発材の各元素がおよぼす鑄造欠陥の影響について調査した結果を以下に示す。

< Siの影響 >

Siを0.25wt%程度含有することにより、全面に欠陥指示模様が観察される。これは、Siの含有により、溶湯中で羊毛状のSiO₂を生成するため、溶湯補給性が低下し、マイクロポロシティの発生を助長していると推察される。

< Niの影響 >

Niの影響は、Niが0～1.0wt%までは、肉厚30mmと40mmの境界付近に欠陥指示模様が観察されるが、2.0

～3.0wt%含有させることにより、ひけ巣欠陥およびマイクロポロシティの発生を改善できた。これは、凝固の際に固液界面での液相側のSn濃度を緩和する効果が大きく、偏析を防止するとともに、ひけ巣やマイクロポロシティを低減でき、耐圧性を向上できると推察する。

< Znの影響 >

Znは、6.0～10.0wt%含有することで、鑄造欠陥の発生を抑制できた。Znが2.0、4.0wt%では、肉厚中心部もしくは、肉厚が30～40mmの境界付近に鑄造欠陥が観察される。

< Biの影響 >

Biは、0.5wt%含有することで、鑄造欠陥は観察されなかった。さらに、1.3～3.3wt%含有させてもひけ巣やマイクロポロシティは観察されなかった。これは、Biがマイクロポロシティを埋める効果があり、耐圧性を向上できると推察される。

< Pの影響 >

残留P量が0.02wt%以上とすることでマイクロポロシティの発生を抑制できる。また、0.04wt%程度まで増加

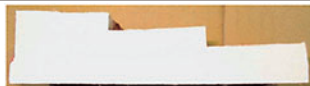
	
1) 基準材 No.CAC406	9) 2.5Ni-2.7Sn-6.0Zn-0.6Bi-0.02P-Cu Bal.
	
2) 2.5Ni-2.4Sn-11.5Zn-0.4Bi-0.02P-0.25Si-Cu Bal.	10) 2.5Ni-2.6Sn-10.1Zn-0.5Bi-0.02P-Cu Bal.
	
3) 0.0Ni-2.6Sn-6.0Zn-0.5Bi-0.01P-Cu Bal.	11) 2.5Ni-5.2Sn-6.0Zn-0.6Bi-0.02P-Cu Bal.
	
4) 0.0Ni-4.9Sn-6.1Zn-0.5Bi-0.01P-Cu Bal.	12) 2.5Ni-8.4Sn-8.2Zn-0.4Bi-0.02P-Cu Bal.
	
5) 1.0Ni-2.6Sn-6.0Zn-0.5Bi-0.01P-Cu Bal.	13) 2.5Ni-2.6Sn-7.2Zn-1.3Bi-0.02P-Cu Bal.
	
6) 1.0Ni-4.9Sn-5.9Zn-0.5Bi-0.01P-Cu Bal.	14) 2.5Ni-2.6Sn-6.2Zn-1.7Bi-0.02P-Cu Bal.
	
7) 2.5Ni-5.0Sn-2.1Zn-0.5Bi-0.02P-Cu Bal.	15) 2.5Ni-5.1Sn-6.1Zn-3.3Bi-0.02P-Cu Bal.
	
8) 2.5Ni-2.5Sn-4.1Zn-0.5Bi-0.02P-Cu Bal.	16) 2.7Ni-2.7Sn-7.8Zn-0.6Bi-0.04P-Cu Bal.

図3 階段状供試材断面の浸透深傷試験結果

尚、12)、14)、15)、16)に観察される指示模様は、観察面以外に残存した浸透液が発色したものであり、欠陥指示模様ではない。

させることでより安定した効果を得ることがわかった。これは、十分な脱酸効果により溶湯補給性の向上とミクロポロシティの発生を抑制する効果があると推察する。

4.2 各成分における機械的性質の影響

開発材の引張試験結果を表6に示す。表6に示す成分範囲において、目標値を満足できることがわかった。特に、機械的性質に影響を及ぼしたSiおよびBiの含有量と機械的性質の関係について図4(a)および図4(b)に示す。Siは、0.25wt%含有すると含有していない供試材と比較して強度は向上するが、伸びが著しく低下する傾向が見られたため、安定した機械的性質を得るためには、少量でも含有しない方が良く考える。また、Bi含有量と引張強さ、伸びの関係について成分を比較すると、Biの含有により、伸びは低下する傾向が見られた。実験値から、Bi含有量は、3.3wt%までは、許容できると推察される。

4.3 浸出試験結果

浸出試験結果を表7に示す。Pbを含有しない開発材の浸出量は、接触面積比が1,000 cm²/Lおよび条件をさらに厳しくした2,000cm²/Lのいずれの条件においても検出限界以下であり、基準値を満足できた。しかし、Pbが0.2、0.5wt%含有される場合、浸出基準値を満足でき

なかった。但し、JWWA Z 108 – 浸出試験方法に定められる補正値を適用すると、いずれも浸出基準値を満足でき、Pb含有量が不可避免的に0.5wt%程度まで含有することができるが、浸出性能が安定した合金には、成分中にできる限りPbを含有しない方が良く推察する。

4.4 切削性試験結果

切削性試験は、2.7Ni-2.7Sn-7.8Zn-0.039P-0.6Bi-Cu Bal. (wt%)の本試験においてBi含有量が最も低いレベルにある成分系で実施した。各切削速度における切削性試験結果を表8に示す。被削性係数は、CAC406が100に対して約70であり、約30%程度低下することがわかった。しかし、本試験は、Bi含有量が最も低い0.6wt%の材料を適用したため、Bi含有量を増加させた成分系の切削試験を行う必要があり、今後の追加検討項目になっている。また、表面粗さは、CAC406と比較して同等もしくは良好な結果が得られており、CAC406と同様の加工方法でも仕上がりは良好になると考えられる。さらに、切削速度400m/minにおけるCAC406の切削粉形状を図5に、開発材の切削粉形状を図6に示す。開発材の切削粉は、CAC406と比較して長い切削粉が得られたが、連続的で巻いた切削粉は観察されず、従来の機械加工方法で十分対応できると考えている。

表6 機械的性質

Ni	Sn	Zn	Bi	P	Pb	Si	Cu	引張強さ (MPa) 目標値：≥ 195MPa	伸び (%) 目標値：≥ 15%
2.0 ~ 3.0	2.0 ~ 5.0	6.0 ~ 10.0	0.5 ~ 3.0	0.02 ~ 0.04	≤ 0.5	<0.01	Bal.	216 ~ 273	21.2 ~ 34.7

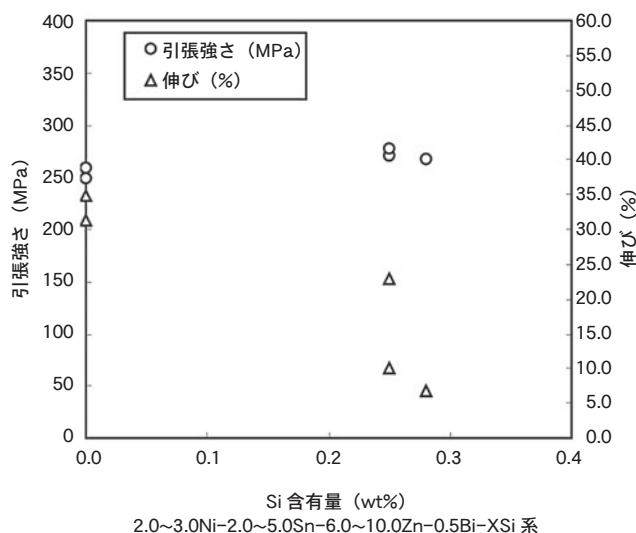


図4(a) Si含有量と機械的性質の関係

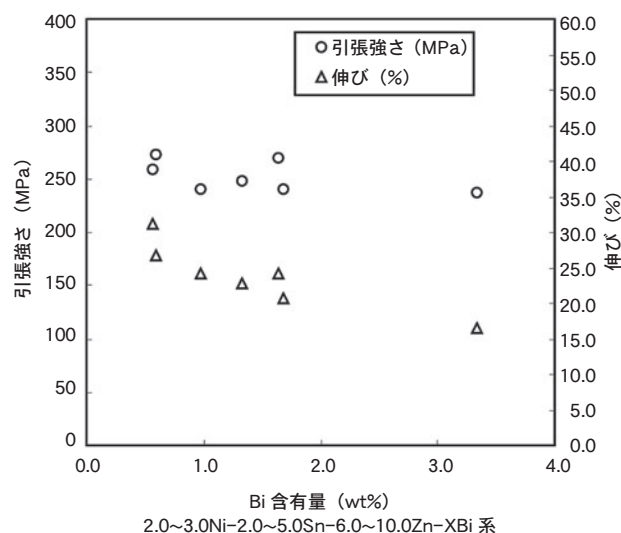


図4(b) Bi含有量と機械的性質の関係

表7 浸出試験結果

化学成分 (wt%)	接触面積比 (cm ² /L)	Pb 浸出量 (mg/L) (浸出基準値 ≤ 0.001mg/L)
2.5 Ni-2.6Sn-10.1Zn-0.5Bi-0.02P-Cu Bal.	1,000	検出限界以下 (< 0.0005)
2.7 Ni-2.7Sn-7.8Zn-0.6Bi-0.039P-Cu Bal.	2,000	検出限界以下 (< 0.0005)
2.6 Ni-2.4Sn-6.2Zn-0.5Bi-0.01P-0.2Pb-Cu Bal.	1,000	0.029 (補正後: 0.00029)
2.5 Ni-2.4Sn-5.9Zn-0.5Bi-0.01P-0.5Pb-Cu Bal.	1,000	0.061 (補正後: 0.00061)

表8 切削性試験結果

切削速度 (m/min)	被削性係数 (CAC406/2004-F) × 100	表面粗さ: Ra (μm)	
		CAC406	開発材
100	73.4	1.0	0.8
200	68.8	0.8	0.6
400	70.7	0.8	0.7

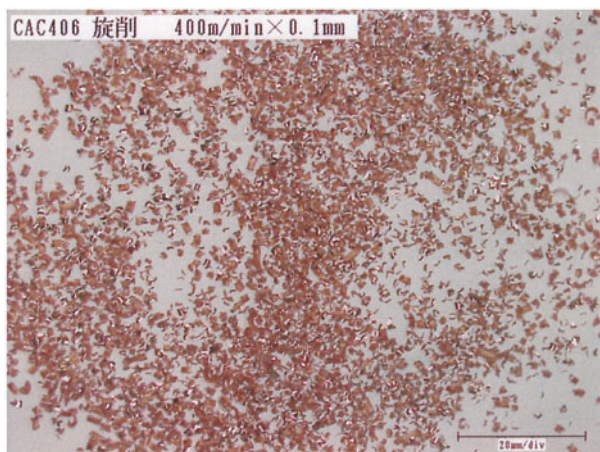


図5 CAC406の切削粉形状



図6 開発材の切削粉形状

5. 製品試作と評価

5.1 試作品の選定

バルブ部品、水道用資機材などのうち、3 部材「φ75 ボール式補修弁の弁体」、「φ200 メタルシートバタフライ弁の軸受(BT-M 形)」、「φ20 パラソル分止水栓の胴部」を選定した。

選定理由は、現行部材は、CAC406 材で鉛を含有していることと、基礎実験データが重力鑄造であり、重力鑄造で試作可能な製品であることによる。

5.2 試作

製品試作において、実験室での基礎データを、スケールアップさせた試作で再現することが重要である。今

回、開発材を使用した部品試作で、製品評価をするに至る部材を得ることが出来た。

5.2.1 素材鑄造

補修弁の弁体、バタフライ弁の軸受は、開発材 1t を配合溶解し、素材を鑄造した。また、分止水栓の胴部は、開発材 200kg を 2 次溶解し、素材を鑄造した。

いずれも、素材鑄造においては、目標通りの合金成分を得ることが出来た。合金成分の目標値は表 6 に示す。

5.2.2 加工

補修弁の弁体、バタフライ弁の軸受、分止水栓の胴部のそれぞれを、従来品と同等の条件で加工した。結果は、全て問題なく加工完了した。補修弁の弁体、バタフライ弁の軸受、分止水栓の胴部の加工後の写真を図 7～9 に示す。



図7 補修弁の弁体



図8 バタフライ弁の軸受

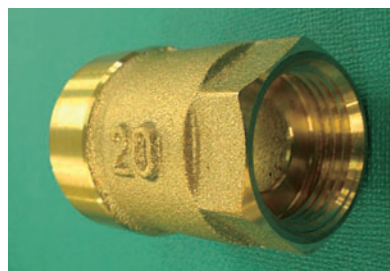


図9 分止水栓の胴部

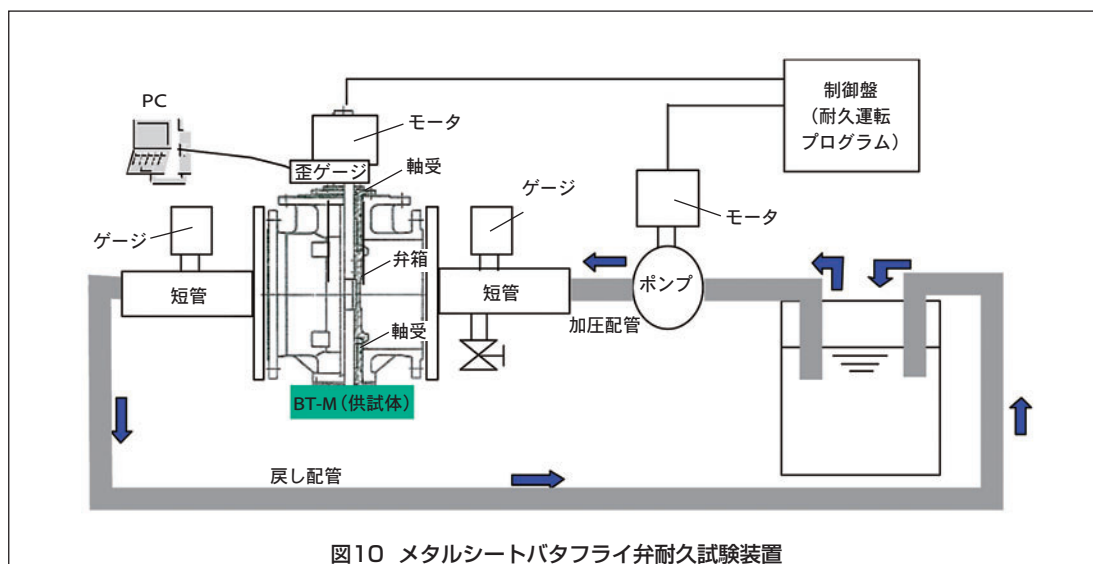


図10 メタルシートバタフライ弁耐久試験装置

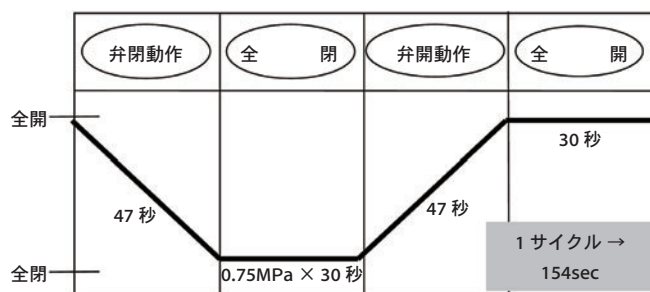


図11 メタルシートバタフライ弁耐久試験フロー

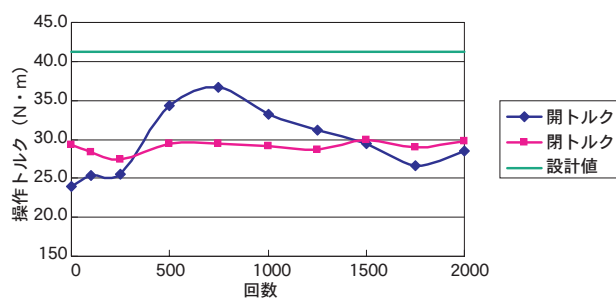


図12 開閉回数毎の最大操作トルク

5.3 製品評価

開発した鉛レス銅合金を用いて、試作した部品を、実機に組み込み、製品試験を実施した。

試験より、任意の基準において、製品として使用可能であることが認められた。

5.3.1 補修弁の弁体

試作した弁体を、補修弁(B3HOS形)に組み込み、弁座漏れ試験(1.75MPa×1min保持)と、開閉トルク測定を実施した。開閉トルクの測定は、全閉時にバルブ前後の差圧が0.75MPaの状態、「全閉→全開」動作時の操作トルクを測定した。

結果は、弁座漏れ試験は合格。開閉トルクは、現状品に比べ、無負荷状態で約15%、0.75MPa状態で約8%、開発材使用の操作トルクが大きい値を示した。

これは、CAC406材を使用している現行品は、鉛浸出防止のため、弁体表面にコーティング処理を実施しているため、開発材の研磨仕上げ表面より、面粗度が低くなっていることが予想され、ウレタンシール材との摩擦係数が低くなっていると考えする。

表9 補修弁(B3HOS形)操作トルク測定結果(N・m)

	無負荷状態 (全閉→全開)	0.75MPa (全閉→全開)
現行品 CAC406	3.0	22.4 (最小 21.0～最大 24.0)
開発材 鉛レス銅合金	3.5	24.1 (最小 21.0～最大 26.0)

5.3.2 軸受

試作した軸受をメタルシートバタフライ弁に組み込み、弁箱耐圧試験(1.75MPa×5min)および耐久試験(2,000回開閉)を実施した。

耐久試験は、全閉時にバルブ前後の差圧が0.75MPaの状態、「全開→全閉→全開」動作を2,000回実施し、操作トルクを測定した。

装置の概要を図10、フローを図11に示す。

耐久試験の結果、初動焼きつき、カジリなどの不具合は無く、2,000回の耐久を終えた。開閉約700回あたりから開閉回数が増すと共に、摺動が馴染む傾向が見られ、約1,500回以降、開トルク(閉→開)が収束しているように伺える。

操作トルク値は、現行品のCAC406材設計値と比較して、低い値に留まり良い結果が得られた。

5.3.3 バラソル分止水栓の胴部

試作した胴部に対して、耐圧試験(0.6MPa×1min)を全数実施した。

結果は、139/150個合格し、11個の漏れが確認された。

漏れの対策は、鑄造方案の見直し、合金成分の微調整が挙げられる。

6. まとめ

本研究において、鉛フリー銅合金について検討した結果、以下のことが明らかとなった。

- a) 鑄造性、機械的性質は、CAC406とほぼ同様の特性を有している。
- b) 浸出特性は、浸出基準値を満足でき、補正値を適用すればPbは0.5wt%まで含有できる。
- c) 切削性は、一部確認試験を残しているが、Bi含有量が最も低い0.6wt%の条件においては、CAC406と同条件で切削できる。
- d) 上記特性を満足できる鉛フリー銅合金の開発材の化学成分は、表10のとおりである。

表10 開発材の化学成分(wt%)

Ni	Sn	Zn	Bi	P	Pb ^{*)}	Si	Cu
2.0～3.0	2.0～5.0	6.0～10.0	0.5～3.0	0.02～0.04	≤ 0.5	< 0.01	Bal.

*) 但し不純物レベルとしてPbは0.5wt%まで許容可能であるが、できる限り含有しない方がよい。

- e) 開発材にて試作した部材を使用して製品試験を実施した結果、任意の基準においては、製品として問題なく使用出来る。更に商品として扱うには、顧客仕様に応じた耐久試験、量産化に向けた生産技術の確立が課題となる。

謝辞

本開発において、栗本商事(株)水道機材本部 田中部長をはじめ、関係者各位には多大なご指導、ご協力を賜りました。ここに記し、深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 小林武、丸山徹：まてりあ、43(2004)、p647
- 2) 梅田高照：素形材技術セミナー「鉛フリー銅合金鑄物の生産技術と適用事例」、(2004)、p3
- 3) 大石恵一郎、松本敏一、大久保崇：まてりあ、39(2000)、p90

執筆者

山本匡昭

Masaaki Yamamoto

平成9年入社

新材料の研究・開発に従事



上田 泰

Yasushi Ueda

昭和62年入社

新材料の研究・開発に従事



平井良政

Yoshimasa Hirai

平成3年入社

新材料の研究・開発に従事



田浦久仁

Hisato Taura

平成13年入社

バルブ設計に従事



前殿裕章

Hiroaki Maedono

昭和42年入社

新材料の研究・開発に従事

