

平成20年度 戦略的基盤技術高度化支援事業

「環境対応型非鉄金属鑄造技術に関する
研究開発」

成 果 報 告 書

平成21年 3月

委託者 中部経済産業局

委託先 社団法人日本非鉄金属鑄物協会

目 次

| | |
|----------------------------------|--------|
| 第 1 章 研究開発の概要 | ・・・ 1 |
| 1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標 | |
| 1-2 研究体制（研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者） | |
| 1-3 成果概要 | |
| 1-4 当該プロジェクト連絡窓口 | |
| 第 2 章 環境配慮型軸受銅合金の開発 | ・・・ 7 |
| 2-1 研究目的及び目標 | |
| 2-2 結果とまとめ | |
| 第 3 章 環境対応型鋳造支援技術の研究 | ・・・ 9 |
| 3-1 開発の背景と目的 | |
| 3-2 開発の流れと依頼機関 | |
| 3-3 アルミ合金分析標準の作製 | |
| 3-4 アルミ合金分析標準物質に添付予定の認証書 | |
| 3-5 CAC900 系鉛フリー銅合金分析標準物質の開発 | |
| 3-6 900 系鉛フリー銅合金分析標準物質に添付予定の認証書 | |
| 3-7 CAC400 系銅合金分析標準物質の開発 | |
| 3-8 400 系銅合金分析標準物質に添付予定の認証書 | |
| 第 4 章 鋳造企業の環境負荷物質管理技術の開発 | ・・・ 16 |
| 4-1 緒言 | |
| 4-2 実験方法 | |
| 4-2-1 供試材 | |
| 4-2-2 試験液 | |
| 4-2-3 測定方法 | |
| 4-3 結果：定電位での溶出 Pb 量の時間変化(加速溶出試験) | |
| 第 5 章 全体総括 | ・・・ 19 |
| 5-1 成果の総括 | |
| 5-2 今後の事業化に向けた取組み | |

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

<研究の背景>

製品に含まれる鉛・カドミウム等の環境負荷物質に対する規制が進められている。銅合金鋳物ではこれまで鉛が耐圧性・摺動性を向上させる主要元素として加えられており、種々の環境規制に対応する材料開発・鋳造技術開発が求められている。

まず日本では鉛の水質基準値が平成15年4月1日から0.01mg/l以下とこれまでの基準値の5分の1へと厳格化の方向へ改正され、給水栓用銅合金鋳物においては、鉛フリー合金材への移行が迫られた。この規制に対応するために本提案の事業管理者である日本非鉄金属鋳物協会に設置されている銅合金研究部会では、平成13年度よりインゴット供給メーカ、主要鋳造企業、ユーザ企業、学識者よりなる研究会を組織し、鉛フリー銅合金鋳物の開発と実用化を目指した共同研究を進めた。上記研究部会では、機械的性質、鋳造性、切削性等の必要な諸特性を勘案し、鉛含有の従来材の代替となる数種の給水栓用鉛フリー銅合金を提案し、新水質基準の施行に合わせて実用化を遅滞なく進めることができた。この新材料の普及が進み、この平成18年3月には4種類の鉛フリー銅合金をJISに追加する提案を行い、関連するJISの改正が行われた。開発された材料はその高い機械的性質から、世界的に見ても類を見ない材料であり、日本国内で実用化された鉛フリー銅合金鋳物の合金組成・製造技術は世界的に見ても優位に立っている。

さらに近年、廃棄物中からの有害物質の溶出による環境への影響が指摘され、電子・電気機器に対するRoHS規制、自動車に対するELV規制等により、各種製品において鉛・カドミウムをはじめとする特定有害物質の含有を禁止・減少させる動きが進められている。鉛を含有した青銅合金はその摺動特性から各種機械における軸受部品として使用されており、その低鉛化・鉛フリー化が各種機械メーカから切望されている。

例えば、建設機械では、油圧シリンダブロックや足廻り・変速機軸受等の高面圧な摺動部に使用される軸受材料には、高い耐焼付性が要求されている。これまでは鋼材及び銅材の両方に対して親和力の小さな鉛を介在させた鉛含有青銅鋳物の使用が不可欠であったが、この材料は鉛を10%前後含んでいるため、欧州では上記環境規制に対応して、これを4%以下に低減したいという動きがある。またプレス機においても、高面圧を受ける軸受として鉛含有青銅鋳物が使用されている。そしてこれらの銅合金の軸受部品は、日本の産業競争力を支える産業機械・建設機械において、その性能・耐久性に関わる基幹部品として使用されている。また産業機械メーカにとって、鋳造部品の供給は機械メーカの技術力を支えるコア技術として日本国内に保持され続けている。

このように軸受部品の鉛フリー化・低鉛化材料の開発は、環境規制への対応を目指す建設機械メーカを中心に各種産業機械メーカの競争力強化に寄与するコア技術として喫緊の課題として挙げられている。

一方、鋳造部材を供給する非鉄金属鋳造業においては、上記の軸受部品鋳造に限らず様々

な機械部品の鋳造において、新水道水質基準への対応および RoHS、WEEE 等の環境国際基準に対応したものづくりを迫られている。新たな環境基準に対応して新開発された鉛フリーや低鉛化材料を鋳造するために、自社鋳造技術を対応させて生産を続けるだけでなく、環境基準への対応に伴う種々の問題が新たに生じている。

例えば、合金材質の観点から見ると、自動車や電機メーカ各社から素形材製造者への RoHS 規制元素、即ち六価クロム、カドミウム、鉛、水銀が含まれないことの分析証明の要求が新たに生じ始めており、中小企業では対応に苦慮している。しかも、先日 JIS 制定された鉛フリー銅合金も含めた主要元素の分析標準試料や RoHS 指令中で環境負荷物質に指定・規制されている不純物元素に対する公的に承認された標準試料が存在しない状況であることから、製造者、顧客間で検量線の差に起因して分析結果が異なるなどの取引上のトラブルを生じている。この問題解決のための支援技術として、鋳造用非鉄合金（アルミ合金・銅合金）中の不純物元素のうち、特に環境負荷物質に指定されている Pb、Cd に対して、トレーサビリティの確保された分析標準の開発が必要である。

また、多くの鋳造企業では、未だ鉛を含有する青銅部品の需要は多く、同一の鋳造設備で鉛フリー合金と従来合金を生産してゆかざるを得ないのが現状である。そのため、鋳型やショットブラスト等からの鋳造器具や後処理過程での混入汚染を受けて、鋳物の表面に鉛が偏析する場合も多く、鉛溶出量は使用材料（インゴット）の成分分析からだけでは管理できない。水栓器具では水質基準に対する適合検査のための鉛溶出試験に時間がかかることから、バルブやコックなど完成品の段階で水栓器具メーカが溶出試験を行っているのみである。評価できずに出荷する鋳造工場では、溶出基準量超過による返品リスクという課題を背負っている。

そこで、鉛など今後対応が必要とされる環境負荷物質に対する鋳造設備の汚染状況を鋳造企業が自社で把握・監視する技術、すなわち、原材料から鋳造品・加工品に至る過程で環境負荷物質の混入状況を管理する技術の開発と、工場出荷前の鋳造・加工製品からの鉛溶出評価を短時間で行える加速鉛溶出試験装置の開発が必要である。この課題は銅合金鋳造業が共通して抱える課題であるため、加速鉛溶出試験装置を製品化し、普及させることが広く求められている。

このように非鉄金属鋳造技術を環境対応型に適応して川下ユーザとともに国際競争力を保持しつづけるためには、単に材料開発のみならず鋳造企業が環境対応型に対応できるような各種支援技術の開発が不可欠である。

<研究の高度化目標>

本研究プロジェクトの3年間の研究期間における高度化目標は、大別すると次の3点である。

①材料設計技術を活用して、銅に固溶せずに鋼との親和力が小さな元素や金属間化合物を基地に分散介在させて銅合金中の鉛量を低減させ、かつ油圧ポンプのシリンダブロック等に要求される高速・高面圧下での摺動特性を満足する環境配慮型軸受合金開発、

②水道水質基準への対応や国際環境規格（RoHS、WEEE 等）への対応支援技術として、鋳造

用非鉄合金（アルミ合金・銅合金）のPb、Cd分析標準試料開発と統一基準制定、

③ 鑄造品・加工品に至る過程での混入状況を管理する技術を開発するとともに、鉛溶出評価を短時間で行える加速鉛溶出試験装置の製品化・普及を目指す。

また、各研究項目における技術的目標は以下の通りである。

① 環境配慮型軸受銅合金の開発

①-1. 高耐焼付性低鉛・鉛フリー軸受銅合金の開発

今日の油圧機器では、ますます小型化、高圧化、高速化が進み、特に、建設機械分野で使用されるアキシヤルピストン型油圧ポンプやモータでは、圧力450bar、回転数3000rpmを越える高圧・高速下での使用が求められている。このような過酷な条件下で安定した摺動特性を得るためには、鋼のピストンに銅合金の摺動材を用いたシリンダブロックという組合せが不可欠であり、明石合銅（株）では鋼に薄い銅合金層を強固に溶着させた複合材料（AGバイメタル）を開発した。AGバイメタルは鋼の持つ高い引張強さと疲労強度に銅合金特有の耐焼付性、耐摩耗性を兼ね備えた理想の材料として多くの油圧機器ユーザ企業から好評を得ている。本事業では事業化目標として、AGバイメタルにおける銅合金層の低鉛化代替材料を目標に開発を行い、環境基準に対応したアキシヤルピストン型油圧ポンプの実用化を目的とする。

最終目標はPV値 $1,800\text{MPa}\cdot\text{m}/\text{min}$ 以上の耐焼付性を有するとともに、引張強さ $180\text{N}/\text{mm}^2$ 以上、伸び3%以上、ブリネル硬さ60~90HBSの強度特性を持つ合金中の含鉛量が4%以下の低鉛青銅合金開発とする。なお、AGバイメタルの銅合金層に要求されるPV値等の摺動特性は、他の産業機械に用いられている軸受ブッシュに要求される特性より遙かに高いものが要求されている。そのため、油圧ポンプを目標にした本事業において目標が達成されることにより、容易に他の用途向けの軸受材への展開ができ、速やかな普及とJIS規格化が期待され、適切な目標設定であると考えられる。

①-2. 開発合金の機械加工性評価

油圧シリンダブロック用途で要求される真円度 $3\mu\text{m}$ 以下の精密ボーリングが可能な被削性を有する材料開発を目標とする。

①-3. 低鉛軸受銅合金バイメタルの耐久性評価

開発合金製バイメタルに要求されるもう一つの性能は、鋼との強固な接合強度であり、銅合金の剪断強度（引張強さの1/2） $90\text{N}/\text{mm}^2$ 以上を目標とする。その後、アキシヤルピストンポンプ試作品をユーザ企業の生産技術研究所に持ち込み、実働条件による耐久性評価を行い、最終評価とする。

② 環境対応型鑄造支援技術

鑄造用アルミ合金・銅合金のPb、Cd標準試料を開発し、RoHS規制元素分析にも対応した統一された標準試料を提供する。開発した標準試料は鑄造企業、川上事業者、分析検査機関に提供し、トレーサビリティの確保を図る。開発する標準試料は、以下の分析組成範囲に対応できる3種類とする。

1. 銅合金（主要元素）分析標準の開発：Sn:3～7%、Zn:3～10%、Bi:0.1～5%、Pb 0.1～15%
2. 銅合金（不純物元素）分析標準の開発：Cd: 0.1～1%（RoHS 等環境規制対応）
3. アルミ合金（不純物元素）分析標準の開発：Pb: 0.1～1%、Cd: 0.1～1%（RoHS 等環境規制対応）

③ 鑄造企業の環境負荷物質管理技術の開発

研究項目毎、それぞれ以下の研究開発を進めることにより鉛の汚染混入評価と管理手法を開発する。

③-1. 鉛混入管理技術の開発

鑄物砂・ショット材等の鑄造設備について、鉛汚染を評価する技術を開発する。さらに、各工程における鉛混入プロセスを明らかにし、管理指針を策定する。

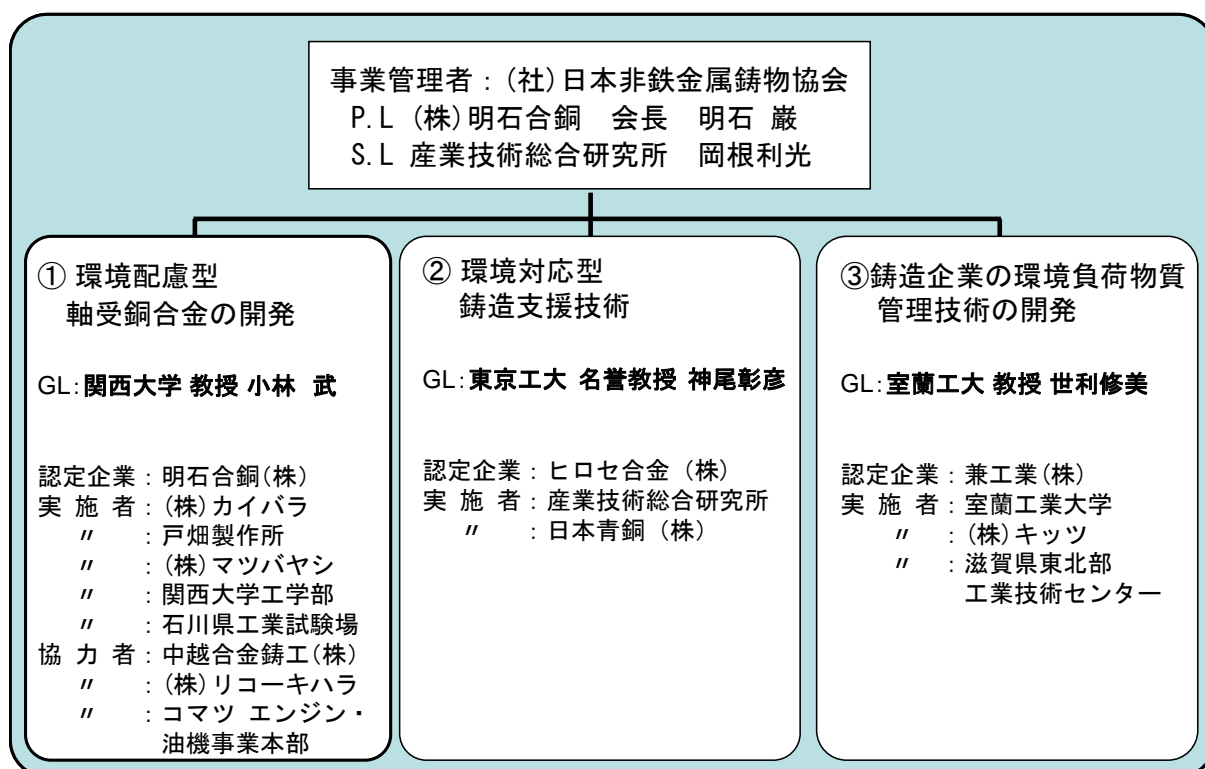
③-2. 加速鉛溶出試験装置の開発

工場内での出荷前検査として、銅合金鑄物からの鉛溶出量を数時間で評価できる試験装置を開発するとともに、加速鉛溶出試験装置の製品化・普及を目指す。開発試験装置の性能目標は、JIS 規格の測定時間（16 時間）を 1/10 に短縮し、その分析精度は換算値として、従来の水道基準値(0.01mg/l)と同等あるいはそれ以下とする。

1-2 研究体制（研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者）

研究組織については、図に示すように日本非鉄金属鑄物協会を事業管理者とし PL, SL を設置し、また各研究テーマ毎に GL を設置して認定企業・実施者・協力者とともに研究を推進させた。

開発体制



<研究者氏名及び協力者>

- 【1】環境配慮型軸受銅合金の開発～高耐焼付性低鉛・鉛フリー軸受銅合金の開発
株式会社明石合銅：明石寛治代表取締役社長、家高宣幸研究員、牧野一樹研究員
株式会社カイバラ：竹内英昌主任研究員
株式会社マツバヤシ：松林良蔵代表取締役社長、松林克蔵工場長、松林正樹研究員、
疋田なおみ研究員
石川県工業試験場：舟木克之主任研究員、藤井要主任技師
関西大学：小林武教授
株式会社戸畑製作所：与田康之技術センター専門部長

<協力者>

- 中越合金鑄工株式会社
株式会社リコーキハラ
コマツ エンジン・油機事業本部

【2】環境対応型鋳造支援技術の研究

ヒロセ合金株式会社：吉田直功主任研究員、佐藤正幸副主任研究員

日本青銅株式会社：小林秀章技術部長

産業技術総合研究所：岡根利光研究チーム長

【3】鋳造企業の環境負荷物質管理技術の開発

兼工業株式会社：佐藤信仁主任研究員、木下博之副主任研究員

株式会社キッツ：堀込昭彦 グループ長

国立大学法人室蘭工大：世利修美 教授

滋賀県東北部工業技術センター：阿部 弘幸主任主査

1-4 当該プロジェクト連絡窓口

社団法人 日本非鉄金属鋳物協会

〒104-0045 東京都中央区築地1丁目12番22号

事務局 篠崎和子

第2章 環境配慮型軸受銅合金の開発

2-1 研究目的及び目標

鉛青銅鑄物はスズ青銅に比較的多くの鉛を含有させたもので、Cu-Sn 固溶体強化により合金の強さと硬さを得るとともに、基地中に多量に分散した鉛の存在により軸受性能を向上させ、工作機械やディーゼル機関などの中速および高速で高荷重用途の軸受ブッシュ、ライナー等に広く使用されている。しかしながら近年、廃棄物中からの有害物質の溶出による環境への影響が指摘され、電子・電気機器に対する RoHS 規制、自動車に対する ELV 規制等により、各種製品において鉛・カドミウムをはじめとする特定有害物質の含有を禁止・減少させる動きが進められている。特に高濃度で鉛を含有した鉛青銅は、その摺動特性から各種機械における軸受材料として欠くことができないため、その低鉛化・鉛フリー化が産業機械メーカーから切望されている。

また、油圧機器においては、小型化や高压化、高速化等が進められており、油圧ポンプやモータのシリンダブロック、足廻り、変速機軸受け等は、過酷な条件下で使用される傾向にある。例えば、パワーショベル等の建設機械分野で使用されるアキシシャルピストン型油圧ポンプやモータでは、年々厳しくなる排ガス規制に対処するため触媒等の付帯設備が動力室に占める体積が増加している。したがって、油圧ポンプを小型化せざるを得ないが、小型化した油圧ポンプにこれまでと同等の吐出量を求めようとすると、圧力 450bar、回転数 3000rpm を越える高压・高速下での使用が求められる。このような状況から、油圧ポンプのシリンダブロック等のように高面圧が加わる摺動部材には、前述のような過酷な条件下でも安定した摺動特性を発揮することが求められている。そして、過酷な条件下で安定した摺動特性を得るには、鋼のピストンと銅合金を摺動材料として用いたシリンダブロックという組み合わせが不可欠であり、摺動部材として、鋼に銅合金層を強固に溶着させたバイメタルも開発されている。

本研究では、工業的に最も多用されている鉛青銅 CAC603 (LBC3) の環境配慮型代替材料開発を目的に、非金属晶出相の分散や共析変態を利用した金属組織制御などの手法により、耐焼付性や機械的性質に優れた軸受用銅合金開発を行った。

2-2 結果とまとめ

得られた成果をまとめると、以下の通りである。

鉛青銅系合金について、耐焼付性や機械的性質に優れた鉛青銅代替材としての軸受用銅合金を開発することを目標に研究を進め、基本合金成分系の確立、摩擦摩耗特性の評価を行い、高耐焼付性かつ被削性に優れた鉛フリー・低鉛軸受銅合金を開発した。これらの合金は、トライポッド試験機による面摺動摩擦試験において鉛青銅 LBC3 を遙かに越える 5000 前後の焼付限界 PV 値を示し、当初目標の PV 1800 以上を達成した。

さらに高耐焼付特性発現メカニズムの解明と適正合金組成範囲の把握を進め、開発合金のアキシシャルピストンポンプへの実証試験として、鋼と開発合金バイメタル化のためのプロセス最適化、バイメタル化したピストンポンプの試作、ユーザー企業における耐久性試験を実

施した。バイメタル化プロセス最適化については鋼と開発合金接合部の接合強度評価を行い、材料組織学的検討により組成の調整によりバイメタル化プロセスが可能となった。機械加工性も現行の鉛青銅と同等以上の快削性を示した。これら結果を踏まえて実物のアキシナルピストンポンプを製作し、ユーザー企業において油圧ポンプ性能試験 50 時間耐久試験をした結果、低鉛材、鉛フリー材ともに焼付きや摺動面の損傷は見られず、特に鉛フリー材については耐久試験も良好であった。



図 開発合金によりバイメタル化したピストンポンプ

第 3 章 環境対応型鋳造支援技術の研究

3-1 開発の背景と目的

鋳造部材を供給する非鉄金属鋳造業においては、様々な機械部品の鋳造において、新水道水質基準への対応および RoHS、WEEE 等の環境国際基準に対応したものづくりを迫られている。新たな環境基準に対応して新開発された鉛フリーや低鉛化材料を鋳造するために、自社鋳造技術を対応させて生産を続けるだけでなく、環境基準への対応に伴う種々の問題が新たに生じている。

例えば、合金材質の観点から見ると、自動車や電機メーカ各社から素形材製造者への RoHS 規制元素、即ち六価クロム、カドミウム、鉛、水銀が含まれないことの分析証明の要求が新たに生じ始めており、中小企業では対応に苦慮している。しかも、JIS 制定された鉛フリー銅合金も含めた主要元素の分析標準試料や RoHS 指令中で環境負荷物質に指定・規制されている不純物元素に対する公的に承認された標準試料が存在しない状況であることから、製造者、顧客間で検量線の差に起因して分析結果が異なるなどの取引上のトラブルを生じている。この問題解決のための支援技術として、鋳造用非鉄合金（アルミ合金・銅合金）中の不純物元素のうち、特に環境負荷物質に指定されている Pb、Cd に対して、トレーサビリティの確保された分析標準の開発が必要である。

そこで、鋳造用アルミ合金・銅合金の Pb、Cd を含有した標準分析試料を開発し、RoHS 規制元素分析にも対応した統一された標準物質を作製した。開発した標準物質は鋳造企業、川上事業者、分析検査機関に提供し、トレーサビリティの確保を図る。開発する標準物質は、以下の分析組成範囲に対応できる 3 種類とした。

1. AC2B、4C、7A アルミ合金分析標準物質の開発：

Pb: 0.05~0.2%、Cd: 0.003~0.01%、Cr:0.05~0.2

2. CAC900 系鉛フリー銅合金分析標準物質の開発：

Sn:1~8%、Zn:2~10%、Bi:0.3~4%、Pb:0.05~0.5%、Fe:0.05~0.3%、Sb:0.05~0.3%、Ni:0.1~1.2%、P:0.05~0.6%、Al:0.005~0.03%、Si:0.005~0.03%、Cd:0.005~0.03%、Cr:0.05~0.3%

3. CAC400 系銅合金分析標準物質の開発：

Sn:1~13%、Zn:0.5~13%、Bi:0.03~0.1%、Pb:0.05~7%、Fe:0.03~0.5%、Sb:0.03~0.5%、Ni:0.03~1.5%、P:0.02~0.6%、Al:0.01~0.1%、Si:0.01~0.05%、Cd:0.005~0.03%、Cr:0.005~0.3%

3-2 開発の流れと依頼機関

開発の流れと依頼機関を表 3-1 に示す。

表 3-1 開発の流れと依頼機関

| 種類 | 試料作製 | 偏析分析 | 湿式化学分析 | 機器分析 |
|------------------|-------|-------|--------------------|---------------|
| ①アルミ合金 | 日本軽金属 | 日本軽金属 | 分析 JIS 原案 作成委員会 | 島津製作所 日本青銅 |
| ②鉛フリー青銅 900 系 | ヒロセ合金 | 日本青銅 | 分析 JIS 原案 作成委員会 | 島津製作所 日本青銅 |
| ③青銅 400 系 | ヒロセ合金 | 日本青銅 | 分析 JIS 原案 | 島津製作所 |

| | | | | |
|--|--|--|-------|------|
| | | | 作成委員会 | 日本青銅 |
|--|--|--|-------|------|

3-3 アルミニウム合金標準物質の作製

作製したアルミニウム合金標準物質の認証値を表 3-2 に示す。標準物質は 150 セット作製した。開発されたアルミニウム合金の分析標準試料セットの外観を図 3-1 に示す。

表 3-2 アルミニウム合金化学分析結果 単位% (質量分率)

| | Cu | Si | Mg | Zn | Fe | Mn | Ni | Ti | Pb | Sn | Cr | Cd |
|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|-------|-------|
| 2B-1 | 2.933 | 5.819 | 0.206 | 0.196 | 0.325 | 0.305 | 0.007 | 0.030 | 0.048 | Tr. | 0.050 | 0.003 |
| -2 | 2.908 | 5.766 | 0.194 | 0.192 | 0.324 | 0.301 | 0.007 | 0.030 | 0.085 | Tr. | 0.102 | 0.006 |
| -3 | 2.851 | 5.659 | 0.171 | 0.188 | 0.323 | 0.293 | 0.007 | 0.029 | 0.196 | Tr. | 0.224 | 0.011 |
| 4C-1 | 0.163 | 6.857 | 0.417 | 0.029 | 0.300 | 0.114 | 0.006 | 0.046 | 0.044 | Tr. | 0.049 | 0.003 |
| -2 | 0.163 | 6.812 | 0.406 | 0.028 | 0.300 | 0.113 | 0.006 | 0.045 | 0.095 | Tr. | 0.095 | 0.005 |
| -3 | 0.162 | 6.735 | 0.382 | 0.028 | 0.299 | 0.112 | 0.006 | 0.045 | 0.178 | Tr. | 0.186 | 0.009 |
| 7A-1 | 0.015 | 0.105 | 4.751 | 0.016 | 0.218 | 0.405 | 0.002 | 0.151 | 0.049 | Tr. | 0.055 | 0.003 |
| -2 | 0.015 | 0.103 | 4.682 | 0.015 | 0.221 | 0.404 | 0.003 | 0.152 | 0.109 | Tr. | 0.112 | 0.005 |
| -3 | 0.015 | 0.104 | 4.516 | 0.016 | 0.220 | 0.398 | 0.003 | 0.149 | 0.219 | Tr. | 0.232 | 0.011 |

Tr. は 0.002% (質量分率) 以下を示す。



図 3-1 開発したアルミニウム合金標準物質

3-4 アルミ合金分析標準物質に添付予定の認証書（抜粋）

社団法人 日本非鉄金属鑄物協会
技術委員会 標準物質認証書

AACS-CRM

2B-1, 2B-2, 2B-3, 4C-1, 4C-2, 4C-3, 7A-1, 7A-2, 7A-3,

アルミ合金鑄物分析用標準物質

Aluminium Alloy Castings

本標準物質は、銅(Cu)、シリコン(Si)、マグネシウム(Mg)、亜鉛(Zn)、鉄(Fe)、マンガン(Mn)、ニッケル(Ni)、チタン(Ti)、鉛(Pb)、クロム(Cr)およびカドミウム(Cd)の含有率を認証した円柱状のアルミニウム合金である。

アルミニウム合金鑄物に含まれるこれらの金属成分の蛍光X線分析にあたり、本標準物質も併行して分析し、得られた分析値を認証値と比較してその妥当性を判断するときなどに有用である。

本標準物質は、直径 65mm 長さ 20mm の円柱状であり、9 個を1セットとして紙製の箱に収納してある。

【認証値】

本標準物質の認証値は以下の通りである。 $R_{0.05}$ 及び $\sigma_{(x) \times -1}$ は異常値を除いて求めた値である。Tr.は 0.002%(質量分率)以下を示す。

単位%(質量分率)

| | | Cu | Si | Mg | Zn | Fe | Mn | Ni | Ti | Pb | Sn | Cr | Cd |
|------|--------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-----|--------|--------|
| 2B-1 | 認証値 | 2.93 | 5.82 | 0.206 | 0.196 | 0.325 | 0.305 | 0.007 | 0.030 | 0.048 | Tr. | 0.050 | 0.003 |
| | $R_{0.05}$ | 0.117 | 0.130 | 0.015 | 0.016 | 0.024 | 0.010 | 0.001 | 0.003 | 0.003 | - | 0.004 | 0.000 |
| | $\sigma_{(x) \times -1}$ | 0.0450 | 0.0419 | 0.0053 | 0.0057 | 0.0085 | 0.0043 | 0.0004 | 0.0012 | 0.0011 | - | 0.0015 | 0.0000 |
| 2B-2 | 認証値 | 2.91 | 5.77 | 0.194 | 0.192 | 0.324 | 0.301 | 0.007 | 0.030 | 0.085 | Tr. | 0.102 | 0.006 |
| | $R_{0.05}$ | 0.076 | 0.146 | 0.019 | 0.015 | 0.026 | 0.008 | 0.000 | 0.003 | 0.004 | - | 0.007 | 0.001 |
| | $\sigma_{(x) \times -1}$ | 0.0261 | 0.0554 | 0.0065 | 0.0052 | 0.0087 | 0.0032 | 0.0001 | 0.0010 | 0.0016 | - | 0.0027 | 0.0005 |
| 2B-3 | 認証値 | 2.85 | 5.66 | 0.171 | 0.188 | 0.323 | 0.293 | 0.007 | 0.029 | 0.196 | Tr. | 0.224 | 0.011 |
| | $R_{0.05}$ | 0.063 | 0.171 | 0.010 | 0.013 | 0.025 | 0.025 | 0.000 | 0.003 | 0.007 | - | 0.005 | 0.001 |
| | $\sigma_{(x) \times -1}$ | 0.0268 | 0.0731 | 0.0039 | 0.0047 | 0.0088 | 0.0083 | 0.0001 | 0.0012 | 0.0030 | - | 0.0022 | 0.0004 |
| 4C-1 | 認証値 | 0.163 | 6.86 | 0.42 | 0.029 | 0.300 | 0.114 | 0.006 | 0.046 | 0.044 | Tr. | 0.049 | 0.003 |
| | $R_{0.05}$ | 0.009 | 0.109 | 0.014 | 0.004 | 0.019 | 0.007 | 0.003 | 0.004 | 0.005 | - | 0.003 | 0.001 |
| | $\sigma_{(x) \times -1}$ | 0.0031 | 0.0453 | 0.0050 | 0.0016 | 0.0070 | 0.0027 | 0.0010 | 0.0016 | 0.0019 | - | 0.0010 | 0.0004 |
| 4C-2 | 認証値 | 0.163 | 6.81 | 0.41 | 0.028 | 0.300 | 0.113 | 0.006 | 0.045 | 0.095 | Tr. | 0.095 | 0.005 |
| | $R_{0.05}$ | 0.012 | 0.151 | 0.017 | 0.004 | 0.011 | 0.006 | 0.002 | 0.003 | 0.005 | - | 0.005 | 0.001 |
| | $\sigma_{(x) \times -1}$ | 0.0044 | 0.0640 | 0.0063 | 0.0015 | 0.0042 | 0.0021 | 0.0007 | 0.0015 | 0.0018 | - | 0.0016 | 0.0004 |
| 4C-3 | 認証値 | 0.162 | 6.74 | 0.38 | 0.028 | 0.299 | 0.112 | 0.006 | 0.045 | 0.178 | Tr. | 0.186 | 0.009 |
| | $R_{0.05}$ | 0.006 | 0.141 | 0.011 | 0.005 | 0.008 | 0.005 | 0.001 | 0.003 | 0.008 | - | 0.007 | 0.000 |
| | $\sigma_{(x) \times -1}$ | 0.0021 | 0.0541 | 0.0041 | 0.0019 | 0.0029 | 0.0018 | 0.0004 | 0.0014 | 0.0032 | - | 0.0023 | 0.0001 |
| 7A-1 | 認証値 | 0.015 | 0.105 | 4.75 | 0.016 | 0.218 | 0.405 | 0.002 | 0.151 | 0.049 | Tr. | 0.055 | 0.003 |
| | $R_{0.05}$ | 0.002 | 0.018 | 0.123 | 0.004 | 0.009 | 0.011 | 0.002 | 0.010 | 0.007 | - | 0.002 | 0.001 |
| | $\sigma_{(x) \times -1}$ | 0.0008 | 0.0060 | 0.0418 | 0.0014 | 0.0034 | 0.0040 | 0.0008 | 0.0033 | 0.0023 | - | 0.0008 | 0.0004 |
| 7A-2 | 認証値 | 0.015 | 0.103 | 4.68 | 0.015 | 0.221 | 0.404 | 0.003 | 0.152 | 0.109 | Tr. | 0.112 | 0.005 |
| | $R_{0.05}$ | 0.002 | 0.020 | 0.129 | 0.001 | 0.006 | 0.013 | 0.001 | 0.010 | 0.010 | - | 0.004 | 0.001 |
| | $\sigma_{(x) \times -1}$ | 0.0008 | 0.0069 | 0.0466 | 0.0004 | 0.0026 | 0.0046 | 0.0005 | 0.0034 | 0.0038 | - | 0.0013 | 0.0004 |
| 7A-3 | 認証値 | 0.015 | 0.104 | 4.52 | 0.016 | 0.220 | 0.398 | 0.003 | 0.149 | 0.219 | Tr. | 0.232 | 0.011 |
| | $R_{0.05}$ | 0.001 | 0.016 | 0.120 | 0.002 | 0.011 | 0.013 | 0.002 | 0.013 | 0.006 | - | 0.008 | 0.000 |
| | $\sigma_{(x) \times -1}$ | 0.0005 | 0.0067 | 0.0421 | 0.0008 | 0.0039 | 0.0044 | 0.0008 | 0.0042 | 0.0020 | - | 0.0029 | 0.0002 |

3-5 CAC900系鉛フリー銅合金分析標準物質の開発

作製したCAC900系鉛フリー銅合金標準物質の認証値を表3-3に示す。標準物質は150セット作製した。CAC900系鉛フリー銅合金合金標準物質セットの外観を図3-2に示す。

表 3-3 900系青銅鋳物化学分析結果 単位% (質量分率)

| | Cu | Sn | Pb | Zn | Fe | Ni | Sb | Al | Si | P | Cr | Cd | Bi | Se |
|-----|--------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-----|-----|-------|-------|-------|-------|-------|
| 901 | 84.953 | 3.217 | 0.603 | 10.568 | 0.099 | 0.168 | 0.067 | Tr. | Tr. | 0.088 | 0.002 | Tr. | 0.242 | 0.030 |
| 902 | 84.495 | 1.168 | 0.195 | 8.698 | 0.082 | 0.520 | 0.032 | Tr. | Tr. | 0.269 | Tr. | 0.003 | 4.416 | 0.164 |
| 903 | 85.487 | 4.384 | 0.227 | 5.837 | 0.198 | 1.332 | 0.400 | Tr. | Tr. | 0.718 | Tr. | 0.011 | 1.198 | 0.343 |
| 904 | 84.429 | 6.301 | 0.151 | 4.162 | 0.169 | 2.417 | 0.189 | Tr. | Tr. | 0.057 | Tr. | 0.006 | 1.603 | 0.591 |
| 905 | 82.703 | 8.238 | 0.551 | 1.711 | 0.024 | 3.294 | 0.124 | Tr. | Tr. | 0.016 | Tr. | 0.004 | 2.695 | 0.808 |

Tr. は 0.002% (質量分率) 以下を示す。



図 3-2 開発した CAC900 系鉛フリー銅合金標準物質

3-6 900系鉛フリー銅合金分析標準物質に添付予定の認証書(抜粋)

社団法人 日本非鉄金属鑄物協会
 技術委員会 標準物質認証書
 CACS-CRM
 901, 902, 903, 904, 905

CAC900系銅合金鑄物分析用標準物質
 JIS-CAC900 Copper Alloy Castings

本標準物質は、銅(Cu)、スズ(Sn)、鉛(Pb)、亜鉛(Zn)、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、アンチモン(Sb)、りん(P)、クロム(Cr)、カドミウム(Cd)、ビスマス(Bi)およびセレン(Se)の含有率を認証した円柱状の銅合金である。

銅合金鑄物に含まれるこれらの金属成分の蛍光X線分析にあたり、本標準物質も併行して分析し、得られた分析値を認証値と比較してその妥当性を判断するときなどに有用である。

本標準物質は、直径40mm長さ20mmの円柱状であり、5個を1セットとして紙製の箱に収納してある。

【認証値】

本標準物質の認証値は以下の通りである。 $R_{(x)}$ 及び $\sigma_{(x)x-1}$ は異常値を除いて求めた値である。Tr.は0.002%(質量分率)以下を示す。

単位%(質量分率)

| | | Cu | Sn | Pb | Zn | Fe | Ni | Sb | Al | Si | P | Cr | Cd | Bi | Se |
|-----|-------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-----|-----|--------|--------|--------|--------|--------|
| 901 | 認証値 | 84.95 | 3.22 | 0.60 | 10.57 | 0.10 | 0.17 | 0.07 | Tr. | Tr. | 0.088 | 0.002 | Tr. | 0.24 | 0.03 |
| | $R_{(x)}$ | 0.148 | 0.093 | 0.020 | 0.264 | 0.005 | 0.014 | 0.006 | - | - | 0.003 | 0.001 | - | 0.010 | 0.009 |
| | $\sigma_{(x)x-1}$ | 0.0590 | 0.0373 | 0.0075 | 0.1010 | 0.0019 | 0.0052 | 0.0021 | - | - | 0.0012 | 0.0005 | - | 0.0042 | 0.0036 |
| 902 | 認証値 | 84.50 | 1.17 | 0.20 | 8.70 | 0.08 | 0.52 | 0.03 | Tr. | Tr. | 0.269 | Tr. | 0.003 | 4.42 | 0.16 |
| | $R_{(x)}$ | 0.109 | 0.058 | 0.005 | 0.249 | 0.002 | 0.025 | 0.002 | - | - | 0.014 | - | 0.000 | 0.111 | 0.031 |
| | $\sigma_{(x)x-1}$ | 0.0450 | 0.0239 | 0.0021 | 0.1115 | 0.0008 | 0.0102 | 0.0006 | - | - | 0.0049 | - | 0.0000 | 0.0440 | 0.0116 |
| 903 | 認証値 | 85.49 | 4.38 | 0.23 | 5.84 | 0.20 | 1.33 | 0.40 | Tr. | Tr. | 0.718 | Tr. | 0.011 | 1.20 | 0.34 |
| | $R_{(x)}$ | 0.11 | 0.092 | 0.014 | 0.168 | 0.013 | 0.053 | 0.018 | - | - | 0.031 | - | 0.001 | 0.079 | 0.016 |
| | $\sigma_{(x)x-1}$ | 0.0376 | 0.0365 | 0.0048 | 0.0645 | 0.0061 | 0.0184 | 0.0072 | - | - | 0.0112 | - | 0.0004 | 0.0280 | 0.0064 |
| 904 | 認証値 | 84.43 | 6.30 | 0.15 | 4.16 | 0.17 | 2.42 | 0.19 | Tr. | Tr. | 0.057 | Tr. | 0.006 | 1.60 | 0.59 |
| | $R_{(x)}$ | 0.222 | 0.208 | 0.005 | 0.147 | 0.010 | 0.084 | 0.013 | - | - | 0.005 | - | 0.000 | 0.079 | 0.028 |
| | $\sigma_{(x)x-1}$ | 0.0769 | 0.0946 | 0.0017 | 0.0553 | 0.0036 | 0.0323 | 0.0053 | - | - | 0.0019 | - | 0.0000 | 0.0320 | 0.0098 |
| 905 | 認証値 | 82.70 | 8.24 | 0.55 | 1.71 | 0.02 | 3.29 | 0.12 | Tr. | Tr. | 0.016 | Tr. | 0.004 | 2.70 | 0.81 |
| | $R_{(x)}$ | 0.213 | 0.213 | 0.015 | 0.111 | 0.002 | 0.204 | 0.007 | - | - | 0.004 | - | 0.000 | 0.038 | 0.036 |
| | $\sigma_{(x)x-1}$ | 0.0963 | 0.0848 | 0.0066 | 0.0394 | 0.0008 | 0.0756 | 0.0031 | - | - | 0.0017 | - | 0.0000 | 0.0159 | 0.0145 |

3-7 CAC400系青銅合金分析標準物質の開発

作製したCAC400系青銅合金分析標準物質の認証値を表3-4に示す。標準物質は150セット作製した。CAC400系青銅合金分析標準物質セットの外観を図3-2に示す。

表3-4-8 CAC400系青銅合金分析標準物質認証値 (単位: 質量%)

| No. | Cu | Sn | Pb | Zn | Fe | Ni | Sb | Al | Si | P | Cr | Cd | Bi |
|-----|--------|--------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 401 | 85.146 | 12.365 | 0.447 | 0.205 | 0.010 | 1.293 | 0.533 | Tr. | Tr. | 0.062 | Tr. | 0.002 | Tr. |
| 402 | 84.597 | 11.012 | 1.155 | 0.755 | 0.343 | 1.430 | 0.477 | Tr. | Tr. | 0.403 | Tr. | Tr. | Tr. |
| 403 | 84.377 | 8.992 | 0.427 | 4.160 | 0.326 | 1.304 | 0.190 | Tr. | 0.041 | 0.140 | 0.097 | 0.004 | Tr. |
| 404 | 79.601 | 5.168 | 2.852 | 10.477 | 0.380 | 1.046 | 0.043 | 0.118 | 0.013 | 0.208 | 0.005 | 0.012 | Tr. |
| 405 | 81.818 | 7.525 | 7.206 | 2.314 | 0.114 | 0.067 | 0.153 | 0.009 | 0.005 | 0.751 | 0.009 | 0.018 | Tr. |
| 406 | 83.945 | 1.358 | 0.079 | 13.515 | 0.091 | 0.906 | 0.028 | Tr. | 0.005 | 0.062 | 0.032 | Tr. | Tr. |
| 407 | 84.650 | 2.056 | 6.998 | 5.894 | 0.058 | 0.298 | 0.031 | Tr. | Tr. | 0.033 | Tr. | Tr. | Tr. |
| 408 | 77.531 | 3.503 | 3.028 | 15.121 | 0.029 | 0.629 | 0.077 | Tr. | Tr. | 0.038 | 0.005 | Tr. | Tr. |
| 409 | 76.347 | 11.369 | 4.387 | 6.595 | 0.203 | 0.035 | 0.288 | 0.033 | 0.011 | 0.528 | 0.053 | Tr. | 0.024 |
| 410 | 85.224 | 5.863 | 5.031 | 3.310 | 0.100 | 0.127 | Tr. | 0.046 | 0.023 | 0.096 | 0.006 | Tr. | 0.114 |

Tr.は0.002% (質量分率) 以下を示す。

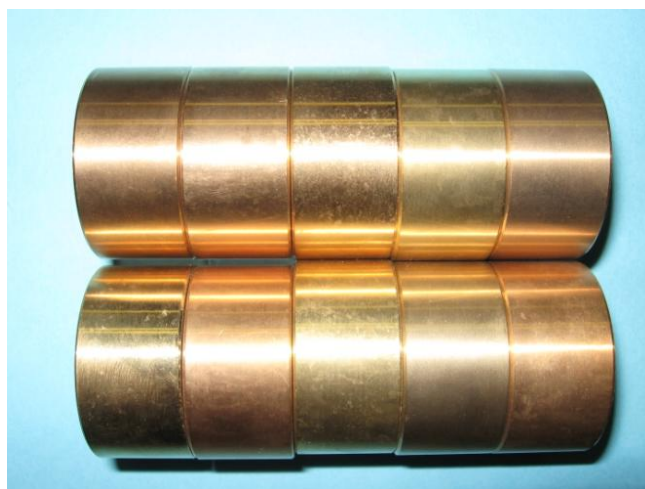


図3-2 開発したCAC400系青銅合金標準物質

3-8 400系銅合金分析標準物質に添付予定の認証書(抜粋)

社団法人 日本非鉄金属鑄物協会
 技術委員会 標準物質認証書
 CACS-CRM
 401, 402, 403, 404, 405, 406, 407, 408, 409, 410

CAC400系銅合金鑄物分析用標準物質
 JIS-CAC400 Copper Alloy Castings

本標準物質は、銅(Cu)、スズ(Sn)、鉛(Pb)、亜鉛(Zn)、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、アンチモン(Sb)、アルミニウム(Al)、シリコン(Si)、りん(P)、クロム(Cr)、カドミウム(Cd) およびビスマス(Bi)の含有率を認証した円柱状の銅合金である。

銅合金鑄物に含まれるこれらの金属成分の蛍光X線分析にあたり、本標準物質も併行して分析し、得られた分析値を認証値と比較してその妥当性を判断するときなどに有用である。

本標準物質は、直径 40mm 長さ 20mm の円柱状であり、10 個を1セットとして紙製の箱に収納してある。

【認証値】

本標準物質の認証値は以下の通りである。 R_{∞} 及び $\sigma_{(\infty)\times-1}$ は異常値を除いて求めた値である。Tr.は 0.002%(質量分率)以下を示す。

単位%(質量分率)

| 試料 | | Cu | Sn | Pb | Zn | Fe | Ni | Sb | Al | Si | P | Cr | Cd | Bi |
|-----|-----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 401 | 認証値 | 85.15 | 12.37 | 0.45 | 0.21 | 0.01 | 1.29 | 0.53 | Tr. | Tr. | 0.062 | Tr. | 0.002 | Tr. |
| | R_{∞} | 0.131 | 0.275 | 0.016 | 0.035 | 0.002 | 0.037 | 0.027 | - | - | 0.004 | - | 0.000 | - |
| | $\sigma_{(\infty)\times-1}$ | 0.0484 | 0.1124 | 0.0056 | 0.0126 | 0.0006 | 0.0146 | 0.0110 | - | - | 0.0015 | - | 0.0000 | - |
| 402 | 認証値 | 84.60 | 11.01 | 1.16 | 0.76 | 0.34 | 1.43 | 0.48 | Tr. | Tr. | 0.403 | Tr. | Tr. | Tr. |
| | R_{∞} | 0.121 | 0.268 | 0.114 | 0.042 | 0.009 | 0.027 | 0.029 | - | - | 0.011 | - | - | - |
| | $\sigma_{(\infty)\times-1}$ | 0.0463 | 0.1119 | 0.0396 | 0.0149 | 0.0033 | 0.0126 | 0.0128 | - | - | 0.0037 | - | - | - |
| 403 | 認証値 | 84.38 | 8.99 | 0.43 | 4.16 | 0.33 | 1.30 | 0.19 | Tr. | 0.041 | 0.140 | 0.097 | 0.004 | Tr. |
| | R_{∞} | 0.218 | 0.611 | 0.017 | 0.212 | 0.015 | 0.086 | 0.007 | - | 0.004 | 0.006 | 0.011 | 0.000 | - |
| | $\sigma_{(\infty)\times-1}$ | 0.0759 | 0.1936 | 0.0064 | 0.0807 | 0.0055 | 0.0285 | 0.0031 | - | 0.0015 | 0.0020 | 0.0039 | 0.0000 | - |
| 404 | 認証値 | 79.60 | 5.17 | 2.85 | 10.48 | 0.38 | 1.05 | 0.04 | 0.118 | 0.013 | 0.208 | 0.005 | 0.012 | Tr. |
| | R_{∞} | 0.092 | 0.173 | 0.144 | 0.099 | 0.013 | 0.022 | 0.006 | 0.007 | 0.001 | 0.012 | 0.001 | 0.001 | - |
| | $\sigma_{(\infty)\times-1}$ | 0.0355 | 0.0649 | 0.0522 | 0.0447 | 0.0057 | 0.0084 | 0.0021 | 0.0023 | 0.0005 | 0.0053 | 0.0005 | 0.0004 | - |
| 405 | 認証値 | 81.82 | 7.53 | 7.21 | 2.31 | 0.11 | 0.07 | 0.15 | 0.009 | 0.005 | 0.751 | 0.009 | 0.018 | Tr. |
| | R_{∞} | 0.173 | 0.111 | 0.533 | 0.107 | 0.010 | 0.007 | 0.005 | 0.002 | 0.004 | 0.021 | 0.002 | 0.002 | - |
| | $\sigma_{(\infty)\times-1}$ | 0.0619 | 0.0433 | 0.1919 | 0.0400 | 0.0034 | 0.0025 | 0.0020 | 0.0008 | 0.0015 | 0.0072 | 0.0009 | 0.0006 | - |
| 406 | 認証値 | 83.95 | 1.36 | 0.08 | 13.52 | 0.09 | 0.91 | 0.03 | Tr. | 0.005 | 0.062 | 0.032 | Tr. | Tr. |
| | R_{∞} | 0.071 | 0.008 | 0.005 | 0.252 | 0.006 | 0.030 | 0.004 | - | 0.002 | 0.006 | 0.014 | - | - |
| | $\sigma_{(\infty)\times-1}$ | 0.0283 | 0.0291 | 0.0019 | 0.0885 | 0.0022 | 0.0106 | 0.0016 | - | 0.0008 | 0.0025 | 0.0054 | - | - |
| 407 | 認証値 | 84.65 | 2.06 | 7.00 | 5.89 | 0.06 | 0.30 | 0.03 | Tr. | Tr. | 0.033 | Tr. | Tr. | Tr. |
| | R_{∞} | 0.241 | 0.054 | 0.163 | 0.355 | 0.003 | 0.033 | 0.005 | - | - | 0.004 | - | - | - |
| | $\sigma_{(\infty)\times-1}$ | 0.0861 | 0.0236 | 0.0589 | 0.1311 | 0.0012 | 0.0138 | 0.0019 | - | - | 0.0014 | - | - | - |
| 408 | 認証値 | 77.53 | 3.50 | 3.03 | 15.12 | 0.03 | 0.63 | 0.08 | Tr. | Tr. | 0.038 | 0.005 | Tr. | Tr. |
| | R_{∞} | 0.127 | 0.150 | 0.079 | 0.433 | 0.002 | 0.035 | 0.007 | - | - | 0.008 | 0.003 | - | - |
| | $\sigma_{(\infty)\times-1}$ | 0.0451 | 0.0534 | 0.0309 | 0.1533 | 0.0010 | 0.0129 | 0.0025 | - | - | 0.0026 | 0.0013 | - | - |
| 409 | 認証値 | 76.35 | 11.37 | 4.39 | 6.60 | 0.20 | 0.04 | 0.29 | 0.033 | 0.011 | 0.528 | 0.053 | Tr. | 0.02 |
| | R_{∞} | 0.073 | 0.062 | 0.161 | 0.079 | 0.014 | 0.001 | 0.015 | 0.005 | 0.002 | 0.032 | 0.007 | - | 0.003 |
| | $\sigma_{(\infty)\times-1}$ | 0.0270 | 0.0248 | 0.0572 | 0.0336 | 0.0058 | 0.0004 | 0.0055 | 0.0019 | 0.0007 | 0.0114 | 0.0029 | - | 0.0013 |
| 410 | 認証値 | 85.22 | 5.86 | 5.03 | 3.31 | 0.10 | 0.13 | Tr. | 0.046 | 0.023 | 0.096 | 0.006 | Tr. | 0.11 |
| | R_{∞} | 0.242 | 0.154 | 0.048 | 0.314 | 0.008 | 0.027 | - | 0.004 | 0.004 | 0.004 | 0.001 | - | 0.005 |
| | $\sigma_{(\infty)\times-1}$ | 0.0860 | 0.0638 | 0.0177 | 0.1158 | 0.0027 | 0.0124 | - | 0.0019 | 0.0018 | 0.0013 | 0.0005 | - | 0.0021 |

第4章 鑄造企業の環境負荷物質管理技術の開発

4-1 緒言

青銅合金鑄物は耐食性や経済性に優れた材料であり、水道用のバルブや継手等の主要な材料として長年使用されている。従来の青銅合金鑄物には快削性、鑄造性、耐圧性等を改善するため数%の鉛が添加されていた。この合金中の鉛が環境中へ、特に水道水中へ溶出した場合には健康に及ぼす影響が懸念されている^{1), 2)}。

この防止対策として行政指導（2003年厚生省水道環境部長通知）が行われ、溶出鉛の許容基準値が10ppbへ強化されることになった³⁾。この指導強化に呼応し、銅合金メーカー各社は鉛を含まない代替材料あるいは新許容基準値を満足する新合金の研究開発を行ってきた。現在も精力的な研究は行われているが、リサイクル使用が不可避な銅合金鑄物業界の構造的な問題が浮上してきた。すなわち市場に鉛を全く含まない代替合金（鉛フリー合金）と鉛を若干含有したリサイクル製品が混在する間にタイムラグが生じ、全てが鉛完全フリー銅合金に置き換わるまでの数十年の過渡期（混在期間）が存在することになる。この過渡期の青銅合金鑄物も当然厚生労働省の基準値10ppbをクリアしなければならない。現状ではバルブや継手等の製品は最終実装段階でJIS規格による鉛溶出試験を実施し鉛溶出基準値を確認し、市場に出荷しているが、出荷の認可は最終の製品段階までは知ることができない。しかも製品毎の公的機関への試験依頼ではコストと時間がかかりすぎるため、不安定な生産体制や製品供給を強いられている。

このため、迅速、安価、簡便性を兼ね備えた鉛測定法の研究開発が業界から強く求められた。この解決策の1つとして鉛の簡易測定法が提案された。迅速性の対策としては1-10フェナントロリンと酢酸をそれぞれ0.01%、0.03%添加した水溶液中で定電位保持（-0.2Vvs. SSE）し鉛を選択的かつ加速的に溶出させる方法であり、安価対策としては市販の鉛測定キットを利用する方法である。結論としては選択加速溶出させた鉛測定値が100ppb以下なら水道水中の鉛溶出量は10ppb以下に対応するとしている。しかし、上記の方法では酢酸イオンと鉛との選択的な溶出性は認められるが、用いる溶液としての0.03%酢酸水溶液（pH約3.4）は市販の鉛測定キットで保障している水道水環境とは異なるため市販の鉛測定キット（水道水環境で動作を保障）で得られるデータのばらつきが大きく、鉛溶出量100~150ppb以外の濃度範囲ではデータがばらつくことが判明した。

本研究では上記の欠点を克服するため更に研究開発を行い、基礎的なデータを取り直し、再現性のよい簡易測定条件を見出したので報告する。

4-2 実験方法

4-2-1 供試材

用いた試験片の化学分析値を [Table 4-1](#) に示す。

Table 4-1 Chemical composition of specimens

| Specimen | Chemical composition/mass% | | | | |
|----------|----------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | Sn | Pb | Zn | Bi | Cu |
| 0.1Pb | 5.29 | 0.11 | 5.93 | 1.93 | bal. |
| 0.2Pb | 5.06 | 0.22 | 5.99 | 1.92 | bal. |
| 0.5Pb | 5.04 | 0.5 | 5.79 | 1.9 | bal. |
| Pb | - | 99.99 | - | - | - |
| Cu | - | - | - | - | 99.99 |
| Bi | - | - | - | 99.99 | - |
| Sn | 99.99 | - | - | - | - |
| Zn | - | - | 99.99 | - | - |

Cu-5%Sn-6%Zn-2%Bi 系青銅鑄物を母合金とし、Pb 添加量を 3 種類 (0.1, 0.2, 0.5mass%) に変化させた合金試料 (以下, 0.1Pb, 0.2Pb, 0.5Pb と略記する) を製作した。各成分調整後、鑄物試験片を 1746~1776K で溶解後、鑄造温度 1403K で JIS 規格 A 号シェル型鑄型 ($\phi 36 \times 110\text{mm}$) に鑄造し、水冷した。各種金属(試料番号 Pb, Cu, Bi, Sn, Zn)は市販のものを用いた。試験片はエポキシ樹脂に埋め込み、湿式研磨 (1200 番エメリー研磨) 後、アセトン洗浄して実験に供した。電気化学測定における作用電極の表面積は 3.14cm^2 とした。

4-2-2 試験液

試薬は特級の酢酸を用いた。試験液はイオン交換水を用い、0.03mass%酢酸水溶液(pH 約 3.4) とした。電気化学測定における容量はすべて 1dm^3 とした。分極曲線測定用の試験液はマグネティックスターラーを用いて攪拌状態下にしておいた。脱気状態における実験では 99.999mass%の高純度窒素ガスを通気しておいた。液温は室温 (約 298K) とした。なお JIS 規格試験では試料表面積と試験水の体積比 (接触面積比) はおよそ $236\text{cm}^2/1\text{dm}^3$ であった。

4-2-3 測定方法

分極曲線の測定には通常の動電位法を採用し、電位掃引速度は 0.5mV/s とした。照合電極には飽和塩化カリウム水溶液中の Ag/AgCl 電極 (以下特に断らない限り銀塩化銀照合電極基準の電圧 V vs. SSE を V と略記する) を用いた。対極には白金電極を用いた。加速試験における定電位試験ではポテンシオスタットを用い、定電位 -0.2V に保持した。溶液中へ溶出する元素は誘導結合プラズマ質量分析法(以下, ICP-MS 法と略記する)および簡易鉛測定キット⁴⁾⁵⁾(株)共立理化学研究所, WA-Pb : 以下 WA-Pb と略記する)を用いて測定した。表面観察には電子顕微鏡(SEM)(日本電子(株)JSM-6060)を用い、EPMA 分析には WD/ED コンバインマイクロアナライザ (日本電子(株)JXA-8900R) を用いた。

4-3 結果 : 定電位での溶出 Pb 量の時間変化(加速溶出試験)

0.03mass%酢酸水溶液中に各青銅鑄物試片を浸漬し、定電位 -0.2V 保持時における溶液中の Pb 量の時間変化を測定した。分析手段としては ICP-MS 法と改良 WA-Pb 法の 2 種類を用いそれらの間の相関関係を調べた。Fig.4-1 に ICP-MS 法による値の時間変化を示す。また、ICP-MS 法と改良 WA-Pb 法での測定結果の相関性を示したものを Fig.4-2 に示す。測定結果より -0.2V に定電位保持した場合、Pb は 4 時間経過までは加速溶出され、それ以降はほぼ一定の値を示す。これより 4 時間定電位保持することにより試料表面中の Pb がほぼ溶出されることが分か

った。また ICP-MS 法と改良 WA-Pb 法の測定結果には相関性が見られた。

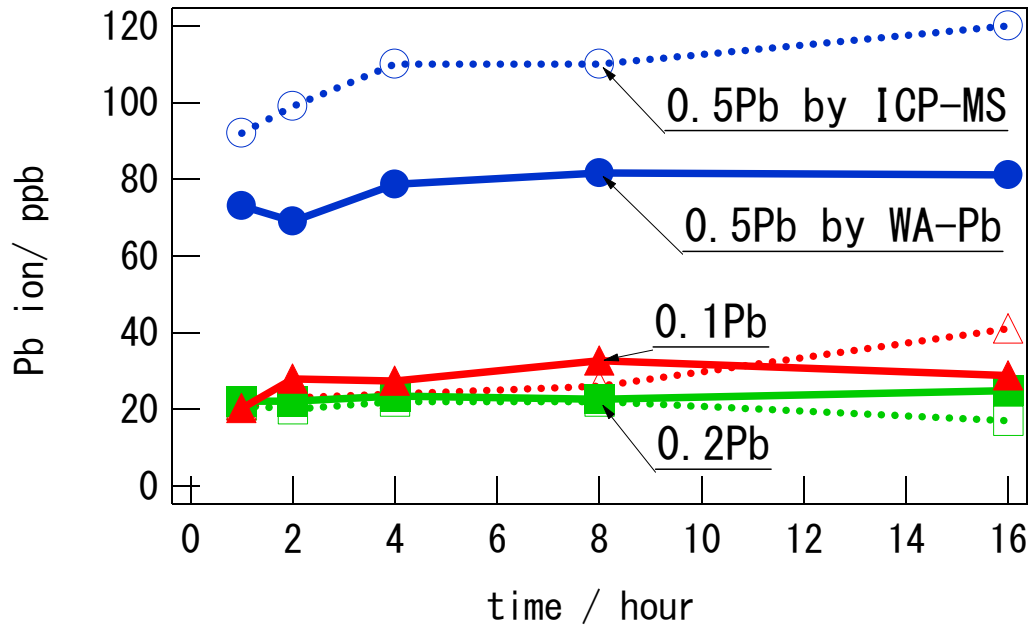


Fig.4-1 Variation of lead ions in acetic acid solution with time

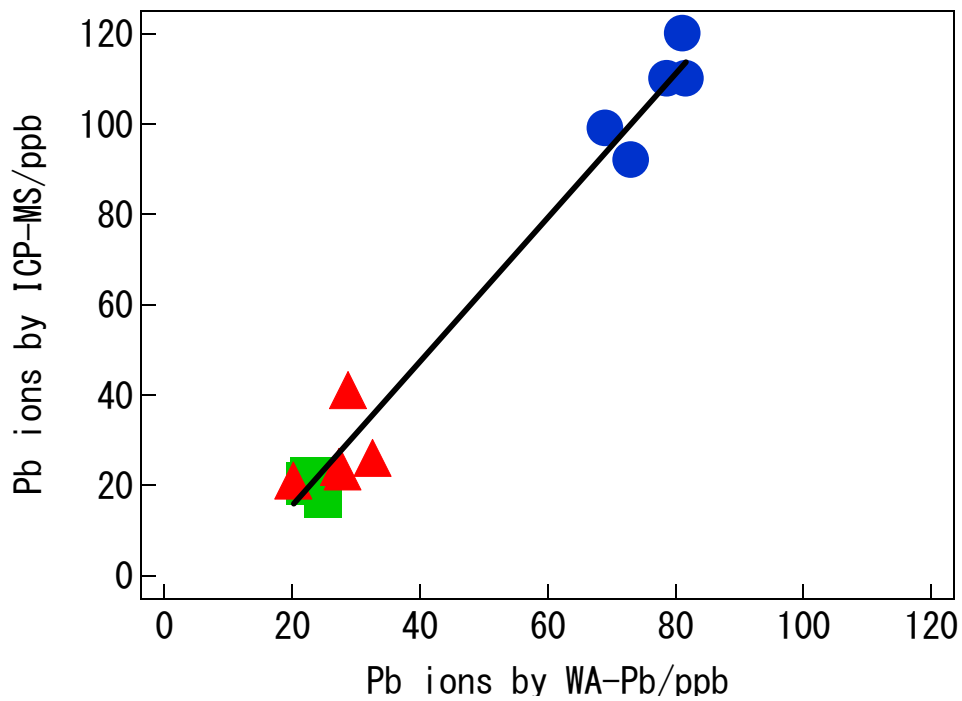


Fig.4-2 The correlation between analysis result by ICP-MS method and that by WA-Pb method

第5章 全体総括

5-1 成果の総括

電子・電気機器に対する RoHS 規制、自動車に対する ELV 規制等により、各種製品において鉛・カドミウムをはじめとする特定有害物質の含有を禁止・減少させる動きが進められているなか、鉛を含有した青銅合金はその摺動特性から各種機械における軸受部品として使用されており、その低鉛化・鉛フリー化が各種機械メーカーから求められている。非鉄金属鑄造技術を環境対応型に適応して川下ユーザとともに国際競争力を保持しつづけるためには、単に材料開発のみならず鑄造企業が環境対応型に対応できるような各種支援技術の開発が不可欠である。そこで本プロジェクトでは、材料開発・分析標準物質開発・環境負荷物質管理技術開発の3テーマの研究課題を挙げ、3年間に渡りプロジェクト進めてきた。個々の研究課題において、当初の目標を十分満足する研究成果を示すことができた。

第1章は、本成果の概要を述べた。

第2章では、研究テーマ①「環境配慮型軸受銅合金の開発～高耐焼付性低鉛・鉛フリー軸受銅合金の開発」と題し、鉛青銅系合金について、耐焼付性や機械的性質に優れた鉛青銅代替材としての軸受用銅合金を開発することを目標に研究を進めた。基本合金成分系の確立、摩擦摩耗特性の評価を行い、開発した合金は、焼付 PV の目標値をクリアしており、現行材と比較しても同等の性能を示していた。また、比摩耗量についても現行材と同等の性能を示している。さらに、開発合金のアキシシャルピストンポンプへの実証試験を行い、開発合金を用いバイメタル化したピストンポンプの試作、ユーザ企業における耐久性試験を実施し良好な結果が得られた。

第3章では、研究テーマ②「環境対応型鑄造支援技術」と題し、鑄物用 CAC400 系青銅合金、CAC900 系鉛フリー青銅合金及び3種のアルミニウム合金 (AC2B、AC4C、AC7A) の分析標準物質の開発を完成させた。これにより、青銅合金鑄物主要元素の分析標準、青銅合金鑄物・アルミニウム合金鑄物の不純物元素、特に RoHS 規制に対応するための、Pb, Cd, Cr について川上のインゴットメーカーから非鉄金属鑄造企業、川下のユーザー企業に至る統一した分析標準の確立が成された。

第4章では、研究テーマ③「鑄造企業の環境負荷物質管理技術の開発」と題し、開発した微量鉛の簡易計測法について、再現性のよい簡易測定条件を見出した。装置の試作を行い鑄造企業において製造される鑄造品に実証実験を行った。さらにこれらの研究結果を基に鑄造企業の鉛管理指針の策定方法を明らかにした。

本第5章は、全体の総括について述べた。

5-2 今後の事業化に向けた取組み

研究テーマ①「環境配慮型軸受銅合金の開発～高耐焼付性低鉛・鉛フリー軸受銅合金の開

発」に関して、川上の地金メーカ、開発主体となる鋳造メーカ、川下の建機メーカによる川上企業から川下企業まで一体となって協力して開発を進め、このコンソーシアムを維持しながらそれぞれインゴット製造・鋳造部品製造・製品化を行い事業化へと進める。

アキシャルピストン型油圧ポンプやモータでは、圧力 450bar、回転数 3000rpm を越える高圧・高速下での使用が求められている。そのシリンダブロックの摺動部分には、バイメタルプロセスにより銅合金層が溶着され用いられている。アキシャルピストン型油圧ポンプの内、このプロセスにより製造されたものは国内ではほぼ 100%のシェアを誇り、海外においても油圧ポンプ製造 4 社の内 1 社で 80%以上の製品において使用されている。事業化のターゲットとして、まずはこのアキシャルピストン型油圧ポンプのシリンダブロックの摺動層の低鉛化を図る。低鉛化した新材料の開発、新材料の加工性評価、バイメタルプロセス開発という研究開発プロセスを経て実用化を図り、さらに分析標準試料の作成、環境負荷物質管理技術の開発による周辺技術を含めた製造技術開発を進めることにより、研究開発に参加した川上地金メーカから川下ユーザ企業までがそのまま事業化企業として進むことを計画している。