

2012 年 1 月改訂

水道用鉛フリー銅合金

クリカブロンズ技術資料

【特許登録 第 3946244 号】

株式会社栗本鐵工所
技術開発本部
材料技術開発部

目 次

<u>1. 鉛フリー銅合金の必要性</u>	2
<u>2. 特徴</u>	2
<u>3. 化学成分</u>	2
<u>4. 溶解・鋳造作業について</u>	3
<u>5. 鋳造性</u>	4
5.1 湯流れ性	
5.2 階段状鋳物による内部品質（浸透探傷試験）	
5.2.1 肉厚 20, 30, 40mm 3 段階段状鋳型による内部品質	
5.2.2 肉厚 10, 20, 30, 40mm 4 段階段状鋳型による内部品質	
<u>6. 物理的性質および機械的性質</u>	6
6.1 クリカブロンズの物理的性質および機械的性質一覧	
6.2 JIS H5120 A 号供試材による機械的性質	
6.2.1 規格値	
6.2.2 引張試験結果（JIS H5120 の A 号供試材（CO ₂ 鋳型））	
6.2.3 4 段階段状鋳型の各肉厚における機械的性質	
<u>7. 切削性</u>	9
<u>8. 金属組織</u>	11
8.1 金属組織に及ぼす Ni 含有量の影響	
8.2 EPMA による化合物の同定	
<u>9. 浸出特性</u>	13
<u>10. 脱亜鉛腐食特性</u>	14
<u>11. リサイクル特性</u>	15
<u>12. クリカブロンズの安全性</u>	16
<u>13. 製品試作例</u>	18

1. 鉛フリー銅合金の必要性

JIS H 5120 CAC406 に代表される青銅鋳物は、鉛が 4.0～6.0wt%含有しており、優れた鋳造性、切削性、耐圧性を有することから、水道用部材などの継手やバルブに多く使用されてきました。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」と勧告した経緯から、厚生労働省では、同年に水質基準を 0.05mg/L 以下に強化、2003 年 4 月には、さらに厳しい 1/5 の 0.01mg/L 以下に改正しました。このように、人体に対して鉛が及ぼす影響が懸念されるようになっていきます。

このような背景から、弊社は、平成 12 年度より有害な鉛を含有しない鉛フリー銅合金の合金開発に着手し、研究を重ねた結果、鉛を含有せずに CAC406 と同等の特性を有する鉛フリー銅合金「クリカブロンズ」を開発いたしましたので、以下に紹介いたします。

2. 特徴

- (1) 鋳造時の不良率が低減できます。（当社製品比）
- (2) Ni の含有により耐圧性が優れ、厚肉鋳物にも適しています。
- (3) 鋳造方案は、JIS H5120 CAC406 と同等条件で鋳造可能です。
- (4) Ni-P-Sn のバランスにより切削加工性が優れています。
- (5) 環境を配慮した化学成分です。（セレン・アンチモンフリー銅合金）
- (6) 機械的性質は、JIS H5120 CAC406 と同等です。

3. 化学成分

クリカブロンズには、主成分として Cu、Sn、Zn、Bi 系合金に Ni が含有しています。また、2009 年 10 月 20 日に CACIn904, CAC904, CAC904C として JIS 規格に登録されました。また、2011 年 2 月に C89845 として CDA 規格に登録されました。

表 3-1 主要化学成分, mass%

種類	Cu	Sn	Zn	Bi	Ni	Pb	P
クリカブロンズ地金 JIS H 2202 CACIn904	Bal.	3.0～ 5.0	6.0～ 9.0	1.0～ 2.0	1.5～ 2.5	≤0.1	≤0.03
クリカブロンズ鋳物 JIS H 5120 CAC904	Bal.	3.0～ 5.0	6.0～ 9.0	1.0～ 2.0	1.5～ 2.5	≤0.25	≤0.05
クリカブロンズ 連続鋳造鋳物 JIS H 5121 CAC904C	Bal.	3.0～ 5.0	6.0～ 9.0	1.0～ 2.0	1.5～ 2.5	≤0.25	≤0.5
米国 CDA C89845	Bal.	3.0～ 5.0	6.0～ 9.0	1.0～ 2.0	1.5～ 2.5	≤0.09	≤0.05
クリカブロンズ代表値	Bal.	4.0	7.0	1.5	1.6	≤0.25	≤0.05

4. 溶解・鑄造作業について（当社例）

4.1 溶解作業

4.1.1 原材料の配合

- (1) 合金地金、返り材、切削粉、消耗金属添加の組み合わせで配合する。
- (2) 油分・水分の付着した原材料は使用しない。
- (3) 消耗する金属、特に Zn は、炉中分析により補充する。
- (4) 新配合する場合の Ni 添加は、Ni 地金、Cu-Ni 地金または洋白などを用いる。融点の低い合金を用いる方が溶解はしやすい。Ni は、ガス吸収しやすいので、Ni または Cu-Ni 地金を配合する場合は、十分乾燥させる。赤熱加熱するとなお良い。

4.1.2 溶解

- (1) 基本的な溶解方法は、ピスマス青銅鑄物の溶解方法に準ずる。
- (2) 脱酸処理は、15%りん銅を使用する。
- (3) 脱水素剤は、逆に溶湯の性状を悪化させるため極力使用しない方が好ましい。
- (4) 脱ガス処理する場合は、窒素ガスや不活性ガスによるバブリングが良い。

【合金地金を使用する場合】

- (5) 合金地金を使用する場合は、1250～1280℃まで昇温後、15%りん銅で脱酸処理する。
- (6) 炉中分析にて Zn 歩留まりが悪い場合、地金が溶落後、1130～1150℃で Zn を添加し十分攪拌し、(5)を行う。
- (7) 脱酸処理の 15%りん銅は、0.2～0.4%添加する。

【新材配合を使用する場合】

- (8) 純銅、Ni 地金を先に溶解し、溶落後、1130～1150℃で亜鉛地金を装入し攪拌する。攪拌後、Sn 地金→Bi 地金を装入する。
- (9) 最高溶解温度 1250～1280℃まで昇温後、15%りん銅で脱酸処理をする。
- (10) 脱酸後、約 5 分間鎮静し、鑄造する。

4.2 鑄造作業

4.2.1 鑄型条件

- (1) 鑄型は、生型、炭酸ガス鑄型、有機自硬性鑄型での実績がある。
- (2) 但し、中子に使用するシェル鑄型などは、ガスが発生しやすくガス欠陥を生じやすいため、十分乾燥しておく。

4.2.2 鑄造方案・鑄造条件

- (1) CAC406 と同様の方案で鑄造できる製品もある。
- (2) 鑄込速度は、手酌での実績があり、約 17kg/枠の製品で約 2kg/s。自動注湯機では実績無し。

5. 鑄造性

5.1 湯流れ性

湯流れ性は、CAC406 とほぼ同等の特性を示します。



図 5-1 CAC406 とクリカブロンズにおける渦巻き供試材の鑄込温度と流動性比較 (測定例)

5.2 階段状鑄物による内部品質 (浸透探傷試験)

5.2.1 肉厚 20, 30, 40mm 3 段階段状鑄型による内部品質

- (1) Ni、P、Bi の相互作用により内部欠陥の発生を抑制できます。
- (2) Bi が増加しても内部欠陥の発生を抑制できます。
- (3) CAC406 とほぼ同様の方案で鑄造が可能です。

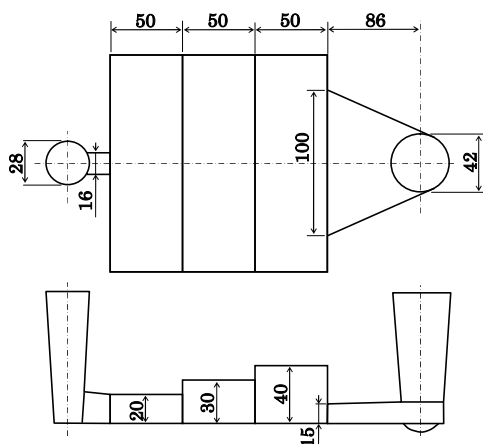


図 5-2 3 段階段状鑄型方案



(a) JIS H 5120 CAC406



(b) Cu-5.1Sn-6.1Zn-1.6Bi-2.5Ni-0.020P, mass%



(c) Cu-5.1Sn-6.1Zn-3.3Bi-2.5Ni-0.021P, mass%

図 5-3 3 段階段状供試材断面の浸透探傷試験結果 (鑄込温度: 1180°C) (測定例)

(一部供試材に観察される指示模様は、鑄肌面からの滲みであり欠陥指示模様ではありません。)

5.2.2 肉厚 10, 20, 30, 40mm 4 段階段状鋳型による内部品質

クリカブロンズは、JIS 規格と比較して欠陥指示模様が観察されず、内部欠陥の発生を抑制できます。

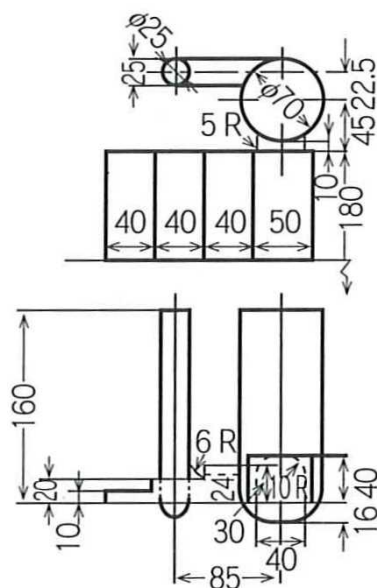


図 5-4 4 段階段状鋳型方案



(a) CAC901(Cu-5.1Sn-6.0Zn-0.5Bi-<0.01Ni-0.032P, mass%)



(b) CAC902(Cu-5.1Sn-6.0Zn-1.6Bi-<0.01Ni-0.036P, mass%)



(c) クリカブロンズ(Cu-4.1Sn-7.1Zn-1.6Bi-2.0Ni-0.031P, mass%)

図 5-5 4 段階段状供試材断面の浸透探傷試験結果
(鋳込温度 1130℃) (測定例)

6. 物理的性質および機械的性質

6.1 クリカブロンズの物理的性質および機械的性質一覧

表 6-1 物理的性質 (測定例)

項 目	測定値
・密度 (g/cm ³)	8.79
・比熱	0.374
・熱拡散率 (×10 ⁻⁶ m ² /s)	21.333
・熱伝導率 (W/m・K)	67.8
・平均線膨張係数 (×10 ⁻⁶ /°C)	
温度範囲 (°C)	熱膨張係数
20～50	17.2
20～100	17.4
20～150	17.6
20～200	17.7
20～250	17.9
20～300	18.1
・電気抵抗率 (μΩ・cm)	11.9
・電気伝導率 (%IACS)	14.6
・透磁率	0.99999
・ヤング率 (GPa)	105.0
・剛性率 (GPa)	38.9
・ポアソン比	0.350

表 6-2 機械的性質 (測定例)

項 目	測定値
・引張試験	
0.2%耐力 (MPa)	117.0
引張強さ (MPa)	246.9
伸び %	22.0
・せん断試験	
せん断強さ	442.0
・圧縮試験	
0.1%歪み時 応力 (MPa)	72.2
1.0%歪み時 応力 (MPa)	143.4
10%歪み時 応力 (MPa)	251.8
・衝撃試験	
U ノッチ (2mm) 吸収エネルギー (J)	19.3
U ノッチ (2mm) 衝撃値 (J/cm ²)	24.3
V ノッチ (2mm) 吸収エネルギー (J)	16.0
V ノッチ (2mm) 衝撃値 (J/cm ²)	20.0
・疲労試験	
片振り引張疲労限度σ _u 10 ⁷ 回 (MPa) (*JIS 応力振幅×2 のデータを記載)	90
最大応力σ _{max} (最大) 10 ⁷ 回 (MPa)	100

6.2. JIS H5120 A号供試材による機械的性質

6.2.1 規格値

表 6-3 機械的性質

種類	引張強さ (MPa)	伸び (%)
クリカブロンズ鋳物	195 以上	15 以上
クリカブロンズ連鋳鋳物	245 以上	15 以上

6.2.2 引張試験結果（JIS H5120 の A 号供試材（CO₂ 鋳型））

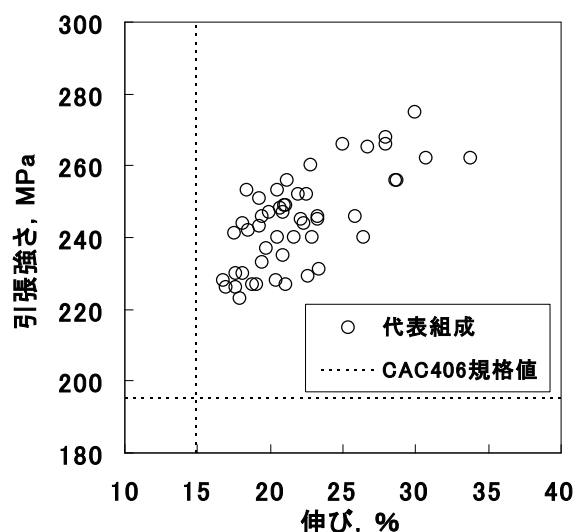


図 6-1 代表組成の引張試験結果（50 本）（測定例）
（成分:Cu-4.3Sn-7.0Zn-1.5Bi-1.6Ni-0.04P, mass%）

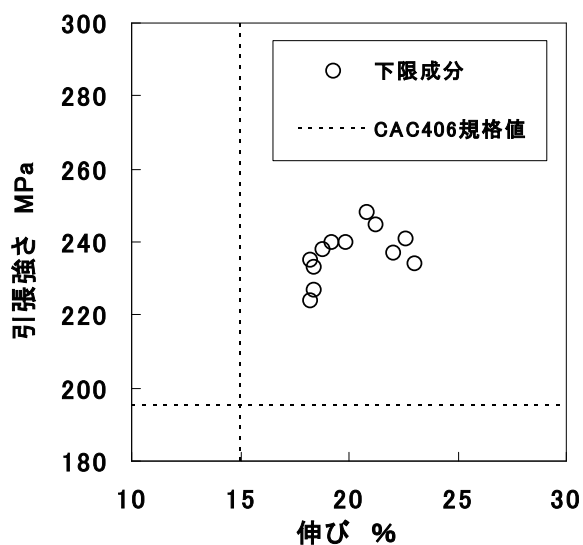


図 6-2 Sn, Zn, Ni 下限成分の
引張試験結果（測定例）
（成分:Cu-3.4Sn-5.9Zn-2.1Bi-1.48Ni-0.04P, mass%）

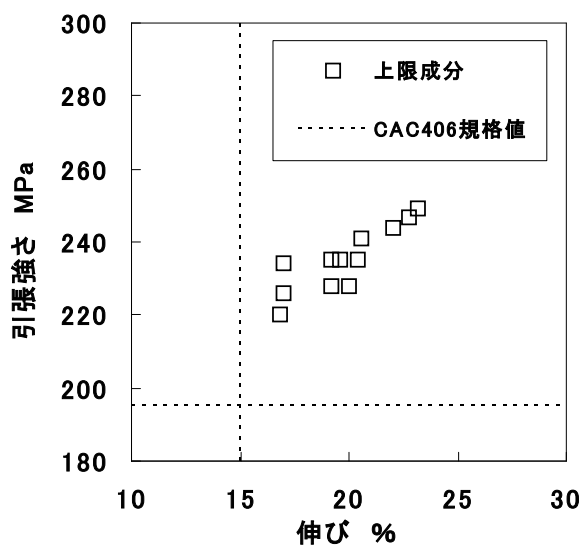


図 6-3 Sn, Zn, Ni 上限成分の
引張試験結果（測定例）
（成分:Cu-4.9Sn-8.4Zn-2.0Bi-2.4Ni0.04P, mass%）

6.2.3 4段階状鋳型の各肉厚における機械的性質

表 6-4 供試材の化学成分, mass%

種類	Sn	Ni	Zn	Bi	Pb	P	Cu
CAC901	5.1	<0.01	6.0	0.5	<0.001	0.032	Bal.
CAC902	5.1	<0.01	6.0	1.6	<0.001	0.036	Bal.
クリカブロンズ	4.1	2.0	1.6	1.6	<0.001	0.031	Bal.

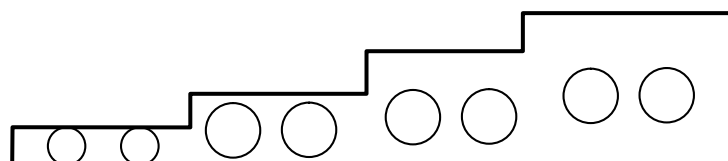


図 6-4 試験片採取位置

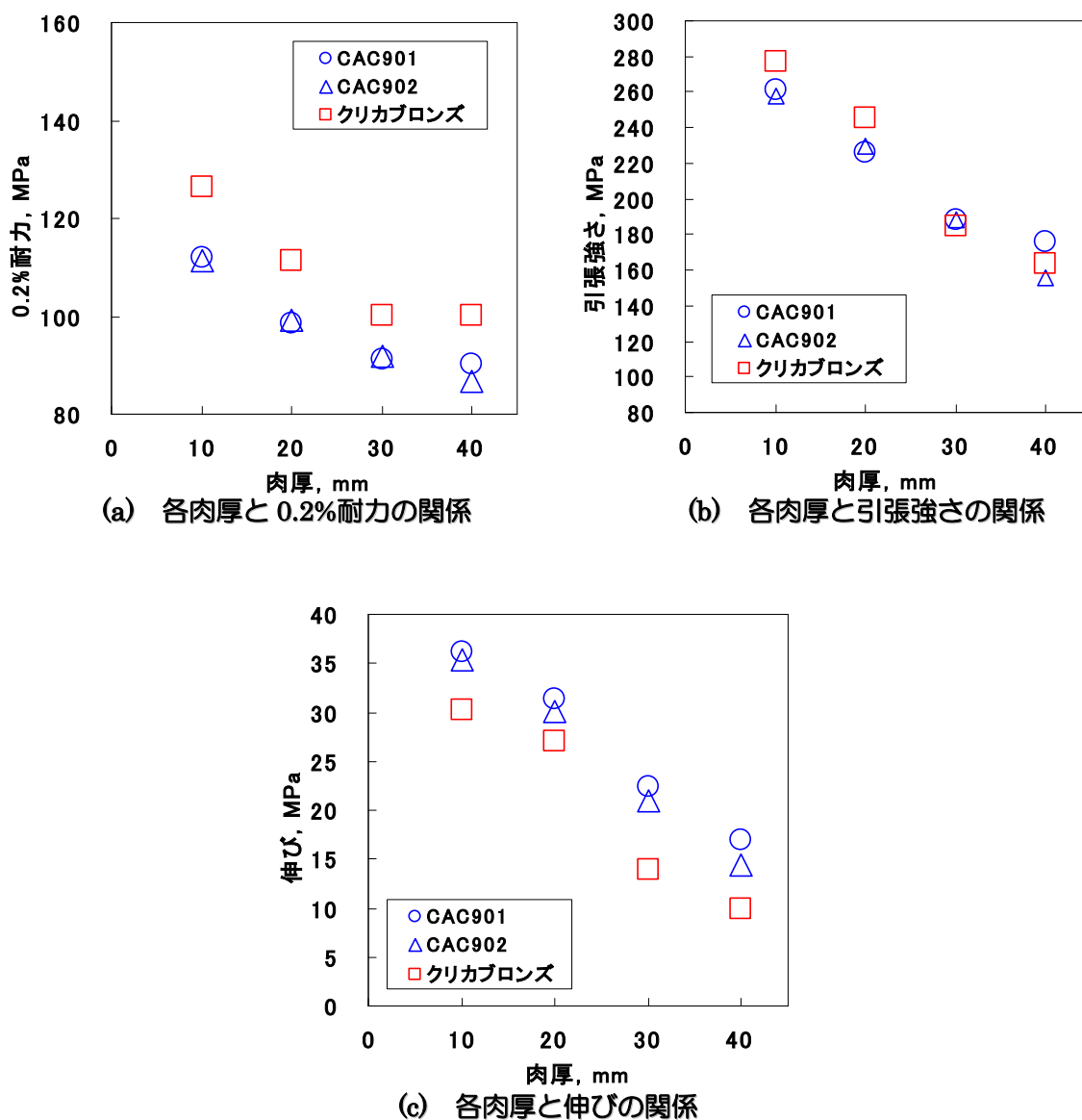


図 6-5 階段状供試材における各肉厚と機械的性質の関係 (測定例)

7. 切削性

- (1) 被削性係数は、CAC406C を 100 とした場合、80～90 です。被削性係数は、Bi 含有量を増加することにより改善されます。
- (2) 表面粗さ (Ra) は、CAC406C と同等であり、良好な仕上がりが得られます。
- (3) 切削粉は、連続的で巻いた切削粉にはならず、従来の機械加工方法で十分対応可能です。

表 7-1 旋盤による切削試験条件

項目	条件値
使用工具	超硬 (JIS P 類相当) (一定)
切削速度 (m/min)	100、400 (2 水準)
切込量 (mm)	1.0 (一定)
送り量 (mm/rev)	0.1 (一定)

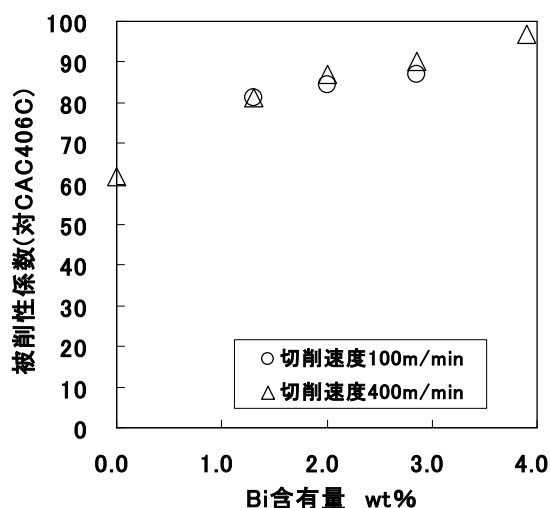


図 7-1 クリカブロンズの Bi 含有量と被削性係数の関係 (測定例)

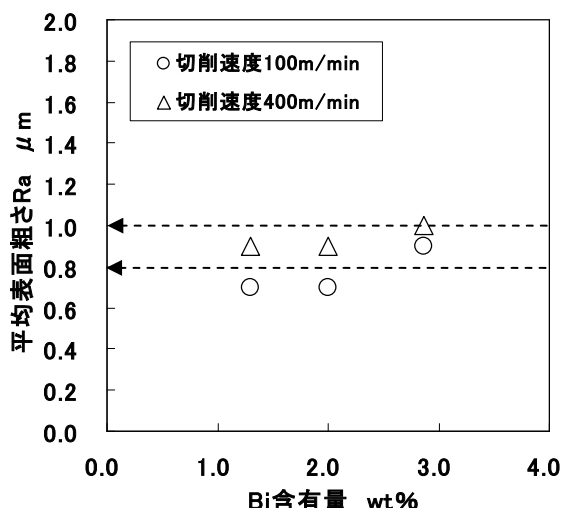


図 7-2 クリカブロンズの Bi 含有量と平均表面粗さ (Ra) の関係 (測定例)
(←----- CAC406C の表面粗さ範囲)

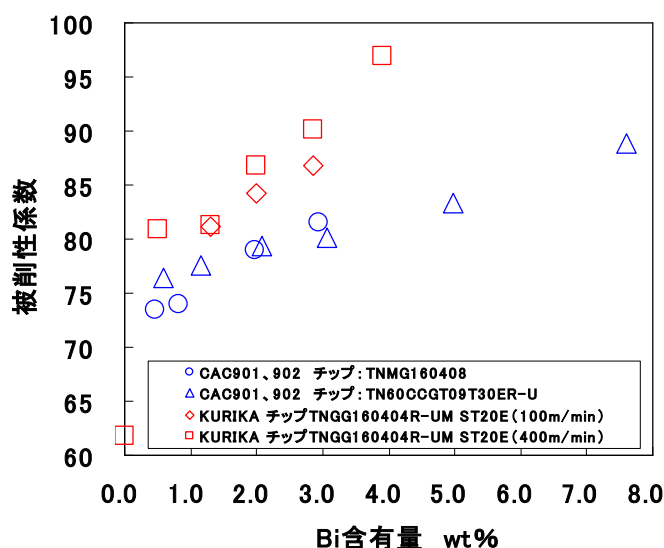


図 7-3 JIS 規格ビスマス系銅合金^{*)} CAC901, 902 とクリカブロンズの被削性係数比較 (測定例)

^{*)} 平成 17 年度 NEDO 「給水栓用銅合金鋳物の鉛フリー化に関する開発研究」より被削性係数を抜粋



(a) CAC406C の切削粉形状



0mass%Bi



0.6mass%Bi



1.0mass%Bi



1.5mass%Bi



2.0mass%Bi

(b) 成分:Cu-2.5Sn-7Zn- (0,0.5,1.0,1.5,2.0) Bi-2.5Ni-0.03P, mass%



0mass%Bi



0.5mass%Bi



1.3mass%Bi



2.0mass%Bi



2.9mass%Bi

(c) 成分:Cu-5Sn-7Zn- (0,0.5,1.3,2.0,2.9) Bi-2.5Ni- -0.03P, mass%

図 7-4 切削粉形状比較 (測定例)

8. 金属組織

8.1 金属組織に及ぼす Ni 含有量の影響

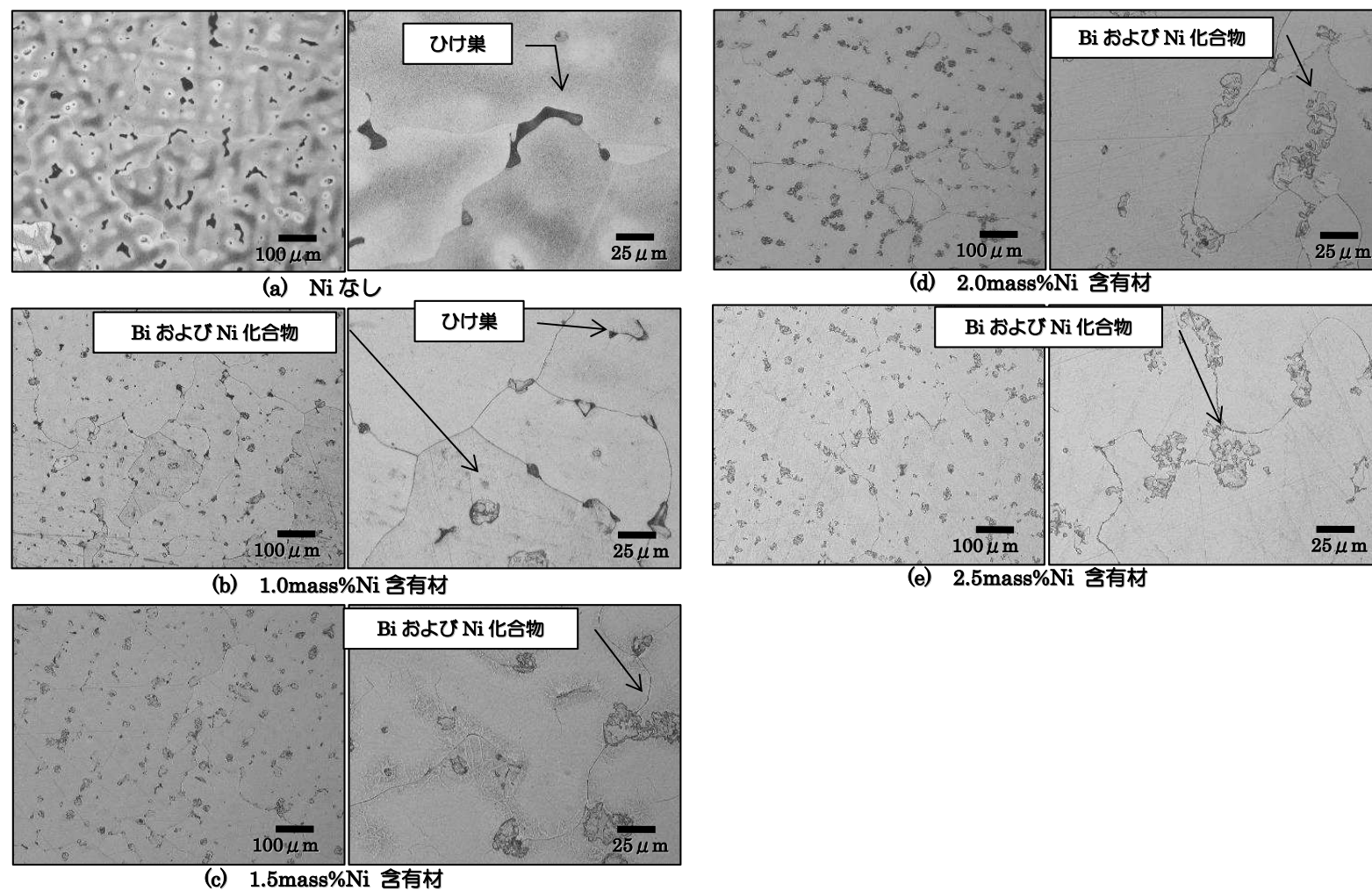


図 8-1 金属組織に及ぼす Ni 含有量の影響 (成分: Cu-5Sn-6Zn-0.5Bi- x Ni-0.03Pmass%) (測定例)

8.2 EPMA による化合物の同定

- (1) Ni を含有することにより Sn-Ni 化合物、Ni-P 化合物が Bi 周辺に生成します。
- (2) Ni 化合物は、ひけ巣を埋める効果があり、耐圧性を向上できます。

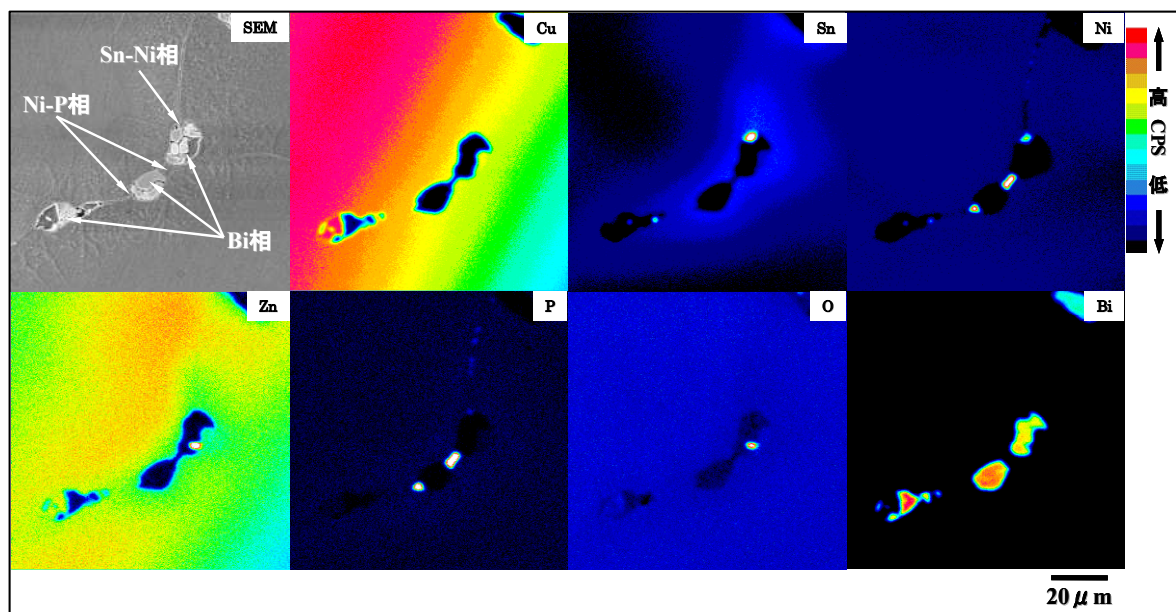


図 8-2 クリカブロンズ 3%Sn 系の EPMA 分析結果 (測定例)
(成分: Cu-2.7Sn-7.8Zn-0.6Bi-2.7Ni-0.04P, mass%)

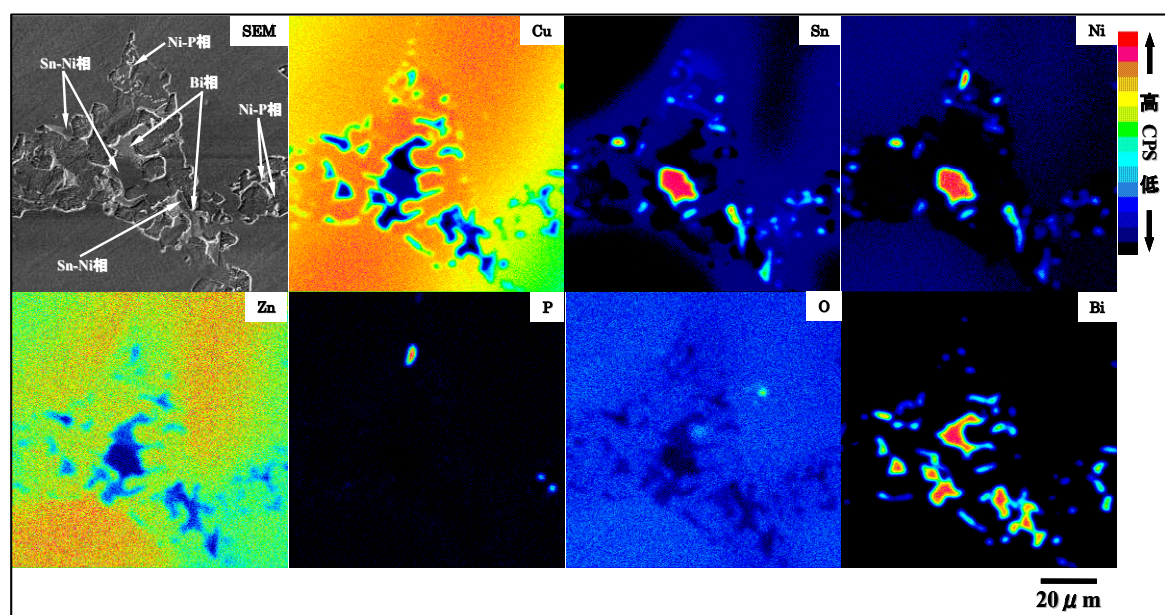


図 8-3 クリカブロンズ 5%Sn 系の EPMA 分析結果 (測定例)
(成分: Cu-5.1Sn-6.1Zn-3.3Bi-2.5Ni-0.021P, mass%)

9. 浸出特性

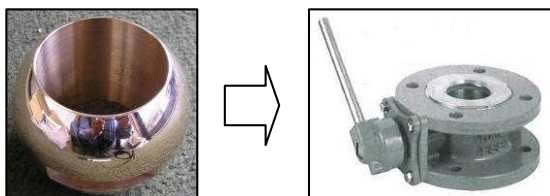
- (1) 浸出特性は、日本水道協会規格¹⁾および JIS 規格²⁾の基準を満たしています。
- (2) 不純物として Pb が含有される場合、0.25wt%までは、補正値を適用することで基準値を許容できますが、有害性を考慮して、できる限り Pb の含有を低くすることを推奨します。

表 9-1 浸出試験結果 (測定例)

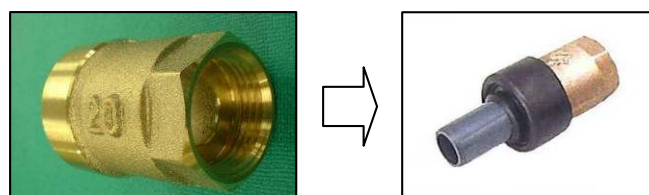
項 目	単位	水道用資機材 ¹⁾ 製品例：ボール式補修弁		給水装置（配管途中） ²⁾ 製品例：伸縮可とう継手	
		基準値	分析値	基準値	分析値
接触面積比	cm ² /L	—	1253	—	4473
カドミウム及び その化合物	mg/L	≤0.001	<0.0001	≤0.01	<0.001
鉛およびその化合物	mg/L	≤0.001	0.000026	≤0.01	0.002
六価クロム化合物	mg/L	≤0.005	0.0009	≤0.05	<0.005
亜鉛及びその化合物	mg/L	≤0.1	0.011	≤1.0	0.022
アルミニウム及び その化合物	mg/L	≤0.02	<0.01	≤0.2	<0.02
鉄およびその化合物	mg/L	≤0.03	<0.003	≤0.3	<0.03
銅およびその化合物	mg/L	≤0.1	0.0020	≤1.0	<0.01
フェノール類	mg/L	≤0.005	<0.0005	≤0.005	<0.0005
有機物など (TOC)	mg/L	≤0.5	0.4	≤5	<0.3
味	—	異常で無いこと	異常なし	異常で無いこと	異常でない
臭気	—	異常で無いこと	異常なし	異常で無いこと	異常でない
色度	度	≤0.5	0.5	≤5	<0.5
濁度	度	≤0.2	<0.01	≤2	<0.05

1) 外部による分析 試験方法：日本水道協会 JWWA Z 108—水道用資機材—浸出試験方法
JWWA Z 110—水道用資機材浸出液の分析方法

2) 日本食品分析センターによる分析 試験方法：JIS S 3200



製品例：ボール式補修弁 弁体



製品例：伸縮可とう継手

10. 脱亜鉛腐食特性

- (1) 試験方法は、ISO 6509—1981 金属及び合金の腐食—黄銅の脱亜鉛腐食試験方法準拠。
- (2) 脱亜鉛腐食現象は認められないため、全面腐食深さについて調査した結果を表 10-1 に示します。
- (3) 脱亜鉛腐食試験後 光学顕微鏡組織：図 10-1
- (4) 脱亜鉛腐食試験後 EPMA 分析結果：図 10-2

表 10-1 腐食深さ (測定例)

腐食深さ平均値 (μm)	腐食深さの最大値 (μm)
28	50

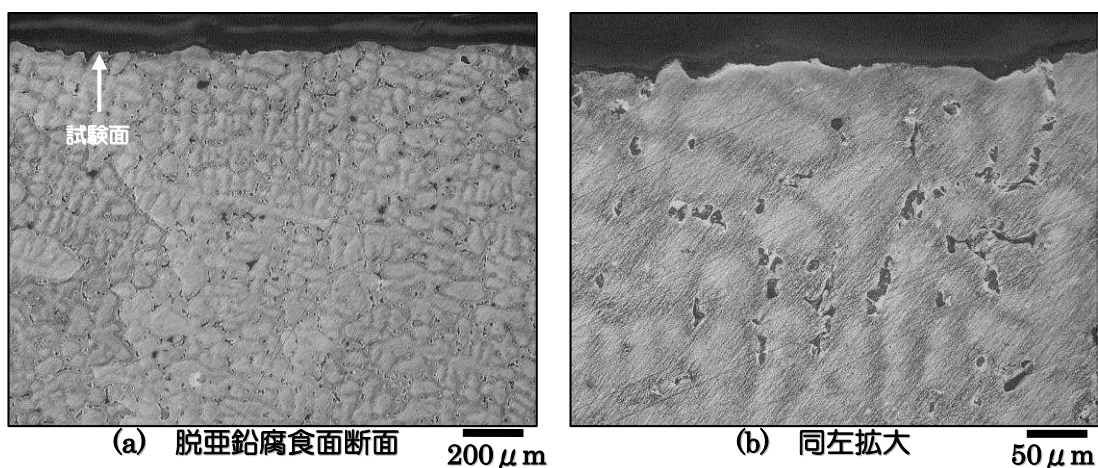


図 10-2 脱亜鉛腐食試験後の光学顕微鏡組織 (測定例)

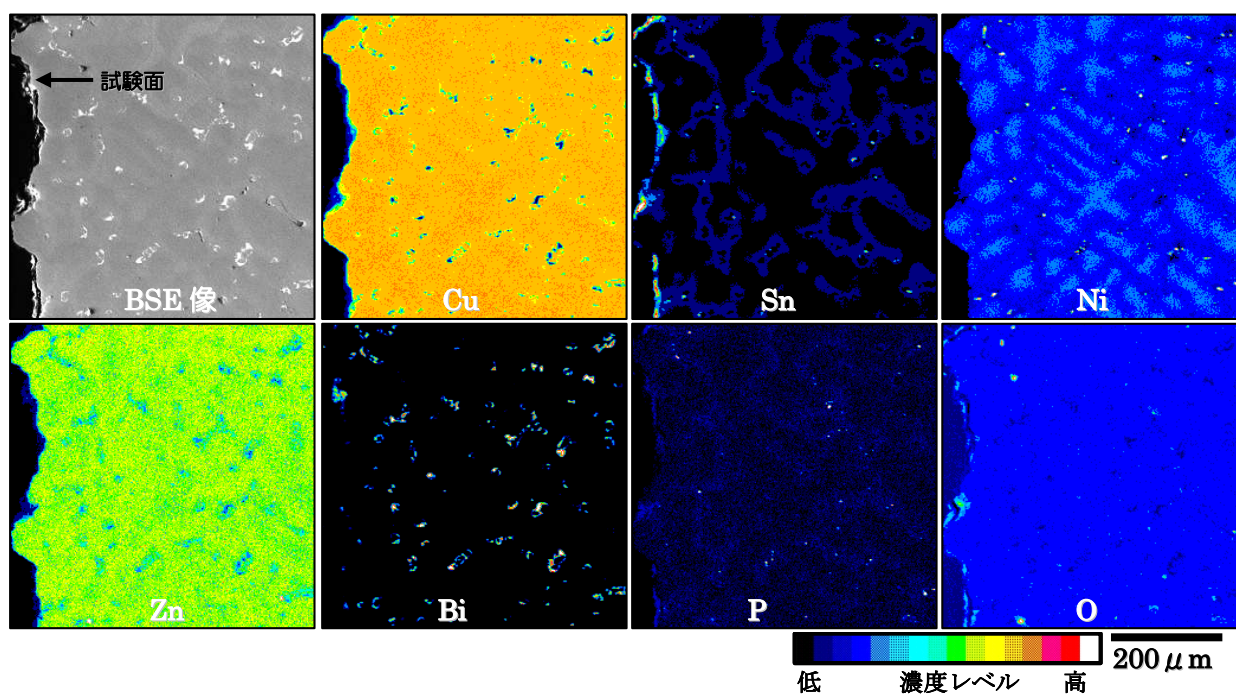


図 10-3 脱亜鉛腐食試験後の EPMA 分析結果 (測定例)

11. リサイクル特性

- (1) 鋳造後の供試材、押湯、湯道を 100%使用して 6 回のリサイクル試験を行った結果、性能の低下は認められず良好なリサイクル性を示します。
- (2) リサイクル回数と湯流れ性の関係：図 11-1
- (3) リサイクル回数と機械的性質の関係：図 11-2

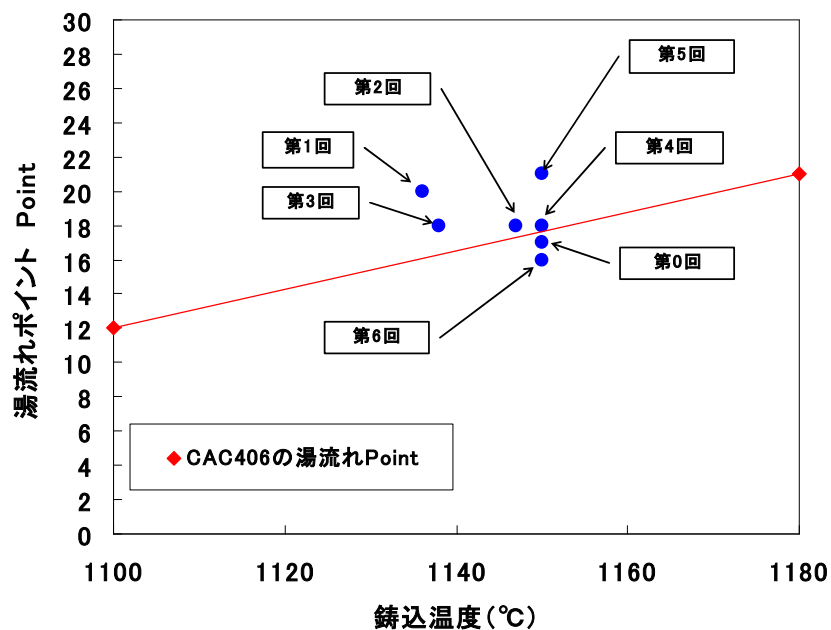


図 11-1 リサイクル回数と湯流れ性の関係 (測定例)

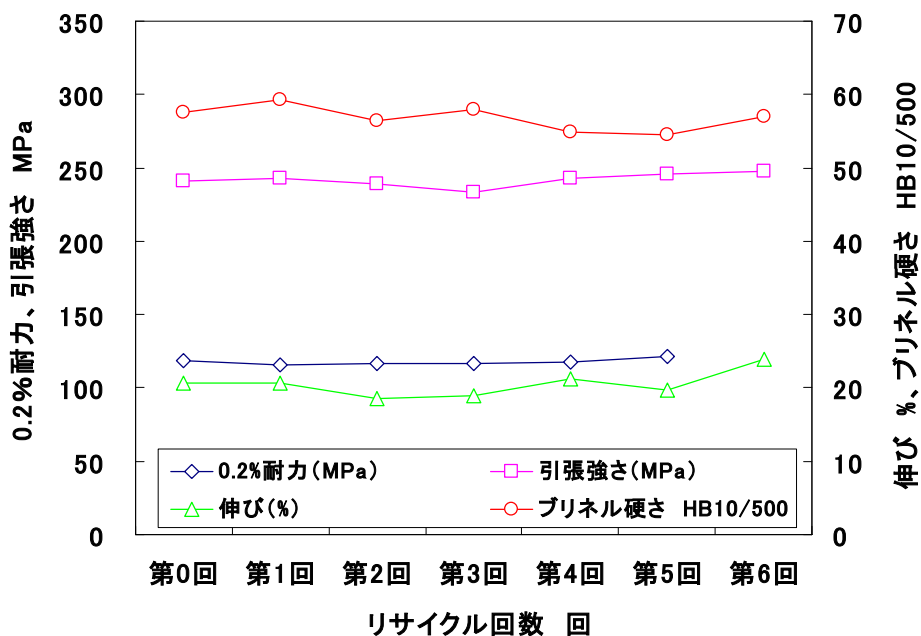


図 11-2 リサイクル回数と機械的性質の関係 (測定例)

12. クリカブロンズの安全性

(1)クリカブロンズを検体として浸出させた試験液を用い、マウスに経口摂取させ、急性経口毒性試験（財団法人日本食品分析センターによる試験）を行った結果、異常は認められませんでした。

(2)クリカブロンズは、水道用部材として安心して適用できます。

表 12-1 急性経口毒性試験液

項 目	条 件
試験場所	財団法人日本食品分析センター
検 体	クリカブロンズ(Cu-4.5Sn-7.8Zn-1.7Bi-1.6Ni-0.03Pmass%)
経口試験液	クリカブロンズを JIS S 3200-7:2004「水道用器具・浸出性能試験方法」に準じて接触面積比 2000cm ² /L の割合で浸漬し、16 時間静置した液を試験液に使用
浸出試験結果	表 12-2 参照

表 12-2 浸出試験結果 (測定例)

項 目	単位	浸出試験後（経口毒性試験に使用の液）	
		基準値	分析値
カドミウム及びその化合物	mg/L	≤0.01	<0.001
鉛およびその化合物	mg/L	≤0.01	<0.001
六価クロム化合物	mg/L	≤0.05	<0.005
亜鉛及びその化合物	mg/L	≤1.0	0.03
アルミニウム及びその化合物	mg/L	≤0.2	<0.02
鉄およびその化合物	mg/L	≤0.3	<0.03
銅およびその化合物	mg/L	≤1.0	0.01
味	—	異常でないこと	異常でない
臭気	—	異常でないこと	異常でない
色度	度	≤5	<0.5
濁度	度	≤2	<0.05

表 12-3 マウスを用いた急性経口毒性試験概要

項 目	条 件
試験場所	財団法人日本食品分析センター
観察期間	14 日間
検 体	①空試験液 ②クリカブロンズを用いて浸出試験を行った試験液
試験動物	5 週齢 ICR 系雄・雌マウス ^{*)} (日本エスエルシー株式会社) を各 5 匹購入し、約 1 週間予備飼育を行って一般状態に異常が無いことを確認後、急性経口毒性試験に使用。
投与方法	強制単回経口投与
浸出液の投与量	20ml/kg

^{*)} ICR 系マウスはスイス系マウスを起源とするアルビノマウスで、Dr.Hauschka が多産を目的に選抜を行った系統。
アメリカの Institute of Cancer Research から各所に送られたことから、その頭文字を取って ICR と命名された。

表 12-4 急性毒性試験結果 (測定例)

項 目	結 果
死亡例	雄雌ともに観察期間中に死亡例は認められなかった
一般状態	雄雌ともにいずれの投与群においても、観察期間中に異常は認められなかった。
体重変化	投与後 7 及び 14 日の体重測定において、雄雌ともに試験群は対照群と比べ体重に差は見られなかった。
剖検所見	観察期間終了時の剖検では、雄雌ともにすべての試験動物に異常は認められなかった。

13. 製品試作例



その他製品の試験実績があります。

<クリカブロンズに関する問い合わせ先>

株式会社栗本鐵工所 技術開発本部 材料技術開発部 素形材 G

マーケティング担当：片岡 真 (Makoto Kataoka) m_kataoka@kurimoto.co.jp

技術担当者：山本匡昭 (Masaaki Yamamoto) ms_yamamoto@kurimoto.co.jp

TEL 06-6686-3235、FAX 06-6686-3229