

新しい銅合金の開発

—人体に及ぼす金属元素の影響に関連させて—

赤松 勝也* 小林 武* 西本 明生** 丸山 徹** 荒地 良典**

Development of New Copper Alloy —Influence of Metallic Elements on the Human Body—

Katsuya AKAMATSU, Takeshi KOBAYASHI, Akio NISHIMOTO,
Toru MARUYAMA, Yoshinori ARACHI

1. はじめに

地球環境の保護に対する意識が高まっている現在、種々の自然環境を悪化させる物質あるいは人体にとっての有害物質などに対して、各種規制が制定されつつある。なかでも、鉛は人体にとって有害物質のひとつにあげられており、「はんだ」材料を始めとして鉛を排除する方向に変わりつつある。すでにわが国では「鉛フリーはんだ」材料の開発が進められ、周知のように弱電メーカーは自主的に「鉛フリーはんだ」を使用することを宣言しそれなりに成果をあげている。

また、鉛入り青銅材料はバルブや継ぎ手などの水周り製品に多く用いられているが、鉛は铸造性を良好にするとともに、铸造欠陥を低減する効果があり、製品の耐圧性を良好にしている。加えて、鉛は金属材料の被削性を良好にする。しかし、鉛は水中へ微量ではあるが溶出するので、河川が汚染されることになり、その水を飲料水として利用するためには塩素を殺菌用に使っているが、その塩素により鉛は一層水中へ溶出しやすくなっている。

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「飲料水中の鉛量は0.01mg/L以下が望ましい」としている。わが国でも、末端給水用具以外の給水用具については厚生労働省が、平成15年度

より鉛の水質基準をこれまでの「0.05mg/L以下から0.01mg/L以下」に強化したことから、にわかに「鉛フリー銅合金」の開発が注目されてきた。

2. 銅合金に含まれる主な元素が人体に及ぼす影響

ヨーロッパ諸国(欧州連合、EU)は2006年7月1日から「新しく市場へ提供される電機・電子機器には、鉛、水銀、カドミウム、六価クロム、ポリ臭化ビフェニルおよびポリ臭化ジフェニルエーテルを含有しないことを保証しなければならない」という有害物質規制 Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment (略してRoHS指令)を施行した。同時に電機・電子機器の廃棄に関する欧州議会及び理事会指令 Waste Electrical and Electronic Equipment (略してWEEE)が施行され、電機・電子機器を対象とした回収やリサイクルを義務付けるとともに、回収とリサイクル費用の負担などが求められるようになった。

現在、RoSH指令と同等の規制が、アメリカのいくつかの州、韓国や中国でも実施されている。わが国では「資源有効利用促進法」で電機・電子機器製品に特定の化学物質が含まれている場合、JISが定めるJ-Mossにより、有害物質の含有情報を提供することが義務づけられている。

表1にRoHS指令による対象機器を挙げるが、対象機器が電機・電子機器製品というからには必ずかなりの量の銅および銅合金が含まれていることになる。

原稿受付 平成21年9月25日

*化学生命工学部 化学・物質工学科 教授

**化学生命工学部 化学・物質工学科 准教授

表1 RoHS 指令の対象機器

対象製品	製品例
① 大型家庭用電気製品	冷蔵庫, エアコン, 洗濯機, 調理用機器など
② 小型家庭用電気製品	掃除機, ヘアドライヤー, 電気かみそりなど
③ ITおよび遠隔通信機器	メインフレーム, パソコン, プリンタ, 携帯電話など
④ 民生用機器	テレビ, ラジオ, ビデオ, オーディオなど
⑤ 照明装置	蛍光灯照明装置, 蛍光灯
⑥ 電動工具	ドリル, のこぎり, 旋盤など(据付型の大型産業用は除く)
⑦ 玩具	ビデオゲーム, コインスロットマシンなど
⑧ 医療機器システム*	心電図測定機, 透析機器, 人工呼吸器, 分析器など
⑨ 監視および制御機器*	工場設置に使用される監視・制御機器, サーモスタット, レギュレータなど
⑩ 自動販売機	自動販売機, 貨幣用自動ディスペンサーなど

* ⑧ 医療機器システム, ⑨ 監視および制御機器は現時点では対象外

つぎに銅合金に含まれている主な元素が人体に及ぼす影響について述べてみる。

2.1 銅

従来より銅は有毒であるように誤解されてきたが、銅自体にはほとんど毒性がないか、あるいはあってもきわめて少ない。しかし、銅板工場で銅熱、あるいは青銅や真鍮工場等で铸造熱を発生することがある。

ただこれは銅そのものによるものではなく、その酸化物、とくに酸化亜鉛の蒸気の吸入によるものらしい。しかし、銅粉末を生じる作業を行う時の最高許容濃度は1 ppmとされている。これは高濃度の銅粉が存在すると、気道が刺激されたり発汗などが起こるといふ報告があるためである。

先述のように銅があらゆる観点からそれほど毒性がないにもかかわらず、有毒であるといわれる原因はその不純物によるものである。銅の製錬工場では付随する砒素などの有毒物に注意しなければならないが、とくに、電気製錬作業では陰極から発生する水素がこの砒素と反応して猛毒な砒化水素を生成してしまうので注意を要する。

元来、銅化合物は動物には必須微量成分であり、事実人体には銅として100~150mg が含有されており、その2/3は血液中に存在している。銅は人体にとって毎日2 mg の供給が必要で生体細胞中における酸化の調整、血液の生成、ビタミンB₁ の作用などに役立っている。一般に温血動物は銅に対して鈍感であるといわれている。

2.2 亜鉛

亜鉛は毒性が少なく、生活に必須の元素である。人体にとって毎日の必要量は10~15mg で、赤血球や原

形質中に一定量が存在している。ラットやマウスを亜鉛含有量率の少ない飼料で飼育すると、発育阻止、皮膚変質、脱毛が生じる。また、食道の不全角化、皮膚角質増殖、毛囊萎縮などが認められている。

亜鉛化合物についてもとくに酸根が有毒でない限り毒性を吸収することは少なく、銅塩と同様に多量あるいは濃溶液を摂取する場合に限って粘膜刺激、嘔吐などの被害がでる。亜鉛めっきを施した食器が酸性食品によって侵されこれを多量に摂取すると、嘔吐あるいは消化器官への刺激が生じ、まれではあるが出血することがあると云われている。

2.3 錫

毒性がきわめて少ない金属で、すでに数百年の経験から加工食品に接しても有害でないことが知られている。無機錫塩の多くは胃腸管壁から吸収されることは少なく、意識的に多量を経口的に摂取しない限り毒性は無い。実験では、鉄板に錫めっきを施した缶詰に入った南瓜を数人の人たちに5日間食してもらったところ数人とも中毒の徴候は認められなかったとのことである。缶詰による錫中毒はむしろ錫に混入している不純物、例えば亜鉛、カドミウム等によるものではないかとされている。しかし、錫化合物を40mg/Kg 兎に毎日皮下注射し続けると、呼吸困難、運動失調や麻痺を起こし、肝、腎、肺臓に障害が認められたという報告がある。

錫合金の铸造や溶融の作業に従事し、微粉状錫化合物を取り扱った場合、酸化錫による発熱があるという報告がある。また逆に全く発熱しないという報告もあって定説は無い。しかし、このような微粉塵を長期間吸入していると、炭塵肺と同様にX線でも確認できる錫沈着症となる。しかし、珪肺と異なって肺の活性

低下はないとされている。

2.4 鉛

鉛および鉛化合物による中毒は潜行性職業病で、金属鉛、鉛合金、鉛白、黄色酸化鉛による場合が多い。純粋な鉛を熔融したり、その鋳造や溶接作業を行った時、鉛は700~1000℃で空気中にコロイド状で飛散する。塩化鉛や酸化鉛は融点以下でも昇華したり飛散するので、鉛や鉛化合物の一部は蒸気状あるいは微粒子状で呼吸器より吸入されて肺より吸収されたり、消化器より吸収されたり、さらに皮膚から吸収される場合がある。鉛は他の重金属と同様に原形質毒で、人体では血液を形成する成分や骨髄神経組織が被害を受け、ここで貯蔵されその毒性は長期間にわたるのが通例である。

鉛毒は歯の周辺に褐色ないし青黒色の縁、すなわち鉛毒縁が現れ、かつ血液中のヘモグロビン含有率が低下し、便秘、疲労、食欲不振などが典型的な症状である。激しい時には強い疝痛、頑固な便秘、麻痺、腎臓障害がともなう。

急性鉛中毒には嘔吐、胃痙攣の兆候があらわれるが、恐ろしいのは慢性中毒に至ることである。慢性中毒では最初、倦怠、食欲不振、体重減少などとともに鉛毒縁があらわれ、しばしば口腔粘膜が真鍮褐色に、また歯は黄色より褐色に、眼の角膜は淡黄色に変化し、口臭が強くなる。慢性中毒が激しくなると鉛疝痛がおり、これは痛風に似た強い関節痛であるが、しばしば便秘、嘔吐、下痢などがあり、抹消運動神経障害による神経麻痺、さらに重症となると鉛毒性脳疾患により激しい頭痛、耳鳴り、震顫、視力障害から失明に至り、精神不安や無意識状態になる。

また、鉛は胎盤より胎児に移行し、母乳、唾液、汗の中にも出るので、鉛病にかかった妊産婦の多くは流産や死産にいたり、嬰兒も多くは1年以内に死亡すると云われている。

鉛中毒は工業的に最もかかりやすい職業病で、活字鋳造、鉛版、植字、鉛配管、鉛合金細工、鉛含有顔料(鉛白、黄鉛、鉛丹)、鉛底塗装、蓄電池、陶業、ガラス工場等で中毒にかかる機会が多い。

2.5 ビスマス

砒素やアンチモンに似た毒性があると同時に鉛や水銀に似た障害もおこる。しかし、ビスマス単体は一般には水に不溶性であるため、ビスマスによる中毒は少ない。

ビスマスは砒素やアンチモンと近い化学性質がありその化合物を防黴剤にも用いたが、多量に使用すると

水銀と同様の口腔炎や胃炎を起こす。医療用にビスマス化合物を長期間にわたって注射すると肝臓や腎臓障害をおこすことがあるので、今日では特殊なビスマス化合物が若干の熱帯病に対して用いられる以外にはほとんど使用されていない。

ビスマス化合物の毒性は単体と同様、鉛、水銀、砒素などに類似している。したがって砒素や水銀と同様に全身に色素沈着がおこる以外に、鉛と同様黒色の硫化ビスマスが粘膜に沈着する皮膚着色現象がおこる。

3. 鉛フリー黄銅合金の開発と新しい固化成形法

3.1 はじめに

今日、銅および銅合金のスクラップの大半は溶解法によって行われているが、この方法では1000℃以上の高温に加熱する必要があり大量のエネルギー消費および不純物の混入などが問題となっている。スクラップの中には使用済みの部品のほか、部品の加工段階で生じた切削屑が含まれている。これらの切削屑はチップ状になっており、その切削屑を原料粉末として固相状態のままバルク化する試みに興味をもたれている。この固相リサイクルプロセスを利用した研究報告は、再溶解によるリサイクルが難しいマグネシウムやアルミニウム合金については多くなされているが⁽¹⁾⁻⁽⁶⁾、固相リサイクルプロセスを銅合金に応用した報告は少ない⁽⁷⁾⁽⁸⁾。そこで、切削屑が比較的細かい快削黄銅に着目し、省資源および省エネルギー性に関連させた固相リサイクルプロセスの開発を試みることにした。

一方、銅合金に限らず切削性を向上させるためには従来より鉛などの比較的融点低金属の添加が試みられてきた。鉛を添加した切削用銅合金としては快削りん青銅、快削洋白および快削黄銅等があるが、6-4黄銅に鉛を添加した快削黄銅はとくに被削性に優れている⁽⁹⁾。快削黄銅中の鉛は、その融点が328℃と低いため、被加工物と工具との接触面で容易に溶融して潤滑作用を生むと同時に、鉛の分散粒子による脆化作用も加わるとされている。しかし、最近の環境問題をはじめ、鉛等が人体に有害であることが明らかにされて以来⁽¹⁰⁾、わが国では平成15年4月に鉛の水道水質基準が従来の1/10の0.01mg/L以下に、またEUではRoHS指令など、世界的に鉛量の規制が強化されている。今後、さらに厳しい規制状況になることが予想され、今や鉛フリー銅合金の開発は人類の重要な課題になってきた。鉛に代わる添加元素としては現在までにビスマスや黒鉛を添加した黄銅についての研究報告が行われてきている⁽¹¹⁾⁻⁽¹³⁾。しかし、これらの研究はすべて溶解法による合金化である。そのため黄銅と添加元素の比重差によって、溶解過程での浮遊分離により添加元素の不均

一分散が生ずるとされている。そこで非溶解法である粉末冶金法を応用することによって添加元素を微細かつ均一に分散させる方法を検討することにした。

本研究では被削性の向上に寄与する添加材としてCu₂Sおよび黒鉛を用いることにした。Cu₂Sは室温では斜方晶の結晶構造を有しているが、90℃を超えると六方晶の結晶構造に変化する。切削加工時、工具と被加工物との接触面の温度は90℃を容易に超えるので六方晶のCu₂Sはすべり変形しやすく、良好な潤滑剤となる可能性がある。また黒鉛はへき開性を示すため固体潤滑剤としても用いられており、同様に良好な潤滑剤として機能すると考えられる。このためCu₂Sおよび黒鉛は切削加工時に鉛のように熔融脆化作用を起こすのではなく、応力集中源として作用し、被削性を向上させると考えられている⁹⁾。

以上のことを背景として6-4黄銅の切削屑から直接黄銅棒材に固化させる技術の開発およびその技術を応用した鉛フリー快削黄銅の開発を試みることにした。具体的にはまず機械工場で生じた鉛入り快削黄銅の切削屑をパルス通電焼結法により固化成形し、固相リサイクルプロセスの応用が可能か否かを判断した。つぎに、鉛が添加されていない6-4黄銅の切削屑に鉛の代替材料としてCu₂Sおよび黒鉛を添加し、これらから熱間押し法により直接棒材を作製した。その後、この棒材について密度測定、硬さ試験および組織観察などを行うとともに被削性について調査した。

3.2 鉛フリー快削黄銅の調製とその特性

快削黄銅とは被削性を良くするために黄銅に0.6~3.7%の鉛を添加した合金で、黄銅に添加した鉛は低温ではほとんど固溶せず、粒状になって組織中に分散する。このため切削抵抗の低下および工具摩耗の減少など様々な効果をもたらし、金属材料展伸材のうちではもっとも被削性が良い¹⁰⁾。通常の6-4快削黄銅では銅量は56~63%の範囲にあり、組織的には $\alpha + \beta$ または α 単相となる。とくに6-4黄銅に鉛を1.8~3.7%添加した合金は被削性に優れており、市販黄銅棒の大部分はこの種類である。したがって工業的に排出される快削黄銅の切削屑は鉛を含んでいるため、本研究の目的である切削屑から直接鉛フリー快削黄銅を製造することはできない。そこでまず銅および亜鉛の地金から6-4黄銅の組成となるように鑄塊を作製し、得られた鑄塊から機械加工により切削屑を作製するところから実験を行った。

本研究で用いた試料の地金には無酸素銅および電解亜鉛を使用した。得られた鑄塊からフライス盤により機械加工を行い、実験試料となる鉛フリー6-4黄銅の

切削屑を作製した。この切削屑に鉛の代替元素としてCu₂S粉末を1、5および10vol%添加した。これらを充分攪拌混合した後、圧縮成形体すなわち押し出し用ビレットを作製した。つぎに得られたビレットについてまず熱間押し加工を行うことによって直接黄銅棒材が作製できるか否かを調査した。すなわち圧縮成形したビレットを500℃で ϕ 10mm（押し出し比4.8）、 ϕ 7.5mm（押し出し比8.6）、 ϕ 5mm（押し出し比19.4）および ϕ 3mm（押し出し比53.8）に押し出した。

3.3 研究結果

ϕ 10、 ϕ 7.5および ϕ 5mmに押し出した棒材について外観観察を行ったところ、それぞれの押し出し棒の先端には切削屑が十分に結合していない部分のごく一部観察されたものの、全体的にはほぼ健全な押し出し棒材が得られた。つぎに、断面組織観察を行ったところ、押し出し比が比較的低い4.8で押し出した ϕ 10mmの棒材については接合不良と思われる切削屑の界面が外周部に一部観察されたが、押し出し比19.4で押し出した ϕ 5mmの押し出し棒については十分に緻密化していた。EDX分析の結果、押し出し比4.8の押し出し材については硫黄の濃化領域が観察されたが、押し出し比19.4の押し出し棒については硫黄が均一に分散していた。

このようにして得られた押し出し材および比較のために市販のビスマス入り快削黄銅（HM-30）について切削加工を行い切削抵抗を求めた。この結果、押し出し材の切削抵抗値はCu₂Sの添加量が増加するにつれて減少することが明らかとなった。また、切り屑は分断型もしくはカール状の切削屑となり、切り屑の処理性も良好であることが分かった。

4. 鉛フリー青銅合金鑄物の開発

4.1 はじめに

鉛入り青銅鑄物中における鉛は固体状態では全く溶け合わないため、銅合金基地が完全に凝固した後も液体として存在し、鉛自身が良好な流動性を有していることから、最終凝固部の狭いデンドライド間への溶湯補給を助長する役割を果たしている。また、この溶湯補給によって鑄造欠陥は低減し、水周り製品にとってきわめて重要となる耐圧性を向上させることになる。さらに、銅合金中の鉛は被削性を良好にする。すなわち、鉛は自己潤滑性を有しており、加えて銅合金中の鉛は上述のようにデンドライド間に微細粒子として存在することからチップブレーカーとしての役割も果たし、鉛は銅合金に良好な被削性を付与することになる。また、上述のように鉛は溶湯補給を助け、鑄造欠陥が減少することから、それに見合う機械的性質の向上を

望むことができる。したがって鉛は単に被削性を向上させるだけではなく、鑄造欠陥の発生防止と機械的性質の向上にも寄与していることがわかる。ところで「鉛フリー青銅合金」においても鉛の代役を果たすものが必要である。すなわち鑄造特性、被削性および機械的性質の3つの特性を改善するような鉛の代替物質が必要になる。鉛の代替元素としてビスマスは周期律表から分かるように鉛の次に位置する元素であり、その性質も鉛と類似している。ビスマスは鉛と同様に銅合金基地中に全く固溶せず、さらに融点も低く、合金の最終凝固部のデンドライト間への溶湯補給を助長する役割を果たし、銅合金の鑄造欠陥を低減する効果があるはずである。さらにビスマスは鉛と同様に合金の被削性を向上させる。なにより銅合金へのビスマスの添加の理由は、ビスマスが医療品(胃腸薬)に用いられているように、人体に対して極微量であれば無害であるとされていることである⁹⁹⁾。しかし、ビスマスは鉛ほど鑄造欠陥を低減する効果を有しておらず、健全な鑄物を得るためには厳格な溶湯管理が必要である。さらにビスマスのクラーク数は67番目と下位に位置しており、鉛に比べても非常に資源が乏しい。したがってビスマスを使用しない鉛フリー青銅鑄物の開発が待たれている。

4.2 鉛を含む青銅鑄物からの鉛溶出低減技術

鉛を含む青銅鑄物(JIS, CAC406)を使用しながら表面処理によって鉛の溶出量を低減させる方法が開発されている。鉛を含む青銅鑄物には約5%の鉛が含まれており、この鑄物の凝固冷却過程において鑄物の収縮によって、融点の低い鉛が鑄物表面ににじみ出てくる「発汗現象」を起こす。したがってCAC406合金では鑄物内部よりも表面層近傍に鉛が濃化している。またCAC406合金に機械加工を施すと鉛の自己潤滑性によって加工面に鉛が引き延ばされて、あたかも鉛を塗布したような表面状態となる。CAC406合金の鑄肌面および加工面が水に接触すると、初期には多量に鉛が溶出する。しかし時間が経過するにつれて溶出割合は低くなり安定する。

そこでこれらの鉛を含む青銅鑄物の鑄肌面あるいは機械加工面に存在する鉛をアルカリあるいは酸で除去する種々の方法が検討、開発されている。その処理方法の例としてNPb処理⁹⁸⁾、PLCS処理、SLA処理、電解処理など⁹⁹⁾があげられる。これらの処理の原理は表面から深さ方向に5~6μmの鉛をエッチングによって除去することである。

4.3 鉛フリー青銅鑄物合金の機械的性質および被削性
今までに開発されている鑄物用各種鉛フリー青銅合金の化学組成および機械的性質を表2に示す⁹⁸⁾。これらの合金の機械的性質はCAC406合金の規格値と同等もしくはそれ以上に設定されている。溶解設備および溶湯処理方法の相違によって、各種鉛フリー合金の代表特性値は異なるが一般に引張り強さおよび伸びはかなり下回った値を示す場合がある。ビスマスを含む鉛フリー合金の染色透深傷試験、鑄造組織および凝固温度範囲などの結果から考察して、溶解・鑄造条件に大

表2 鑄造用各種鉛フリー青銅系合金の組成と機械的性質

名称	化学成分(%)								強度(N/mm ²)		伸び(%)	
	Cu	Sn	Zn	Bi	Se	Sb	Si	Pb	代表値	下限値	代表値	下限値
Bi系	83.0~86.0	3.5~5.0	7.0~10.0	2.0~4.0	-	≤0.25	-	≤0.2	222	195	21	15
	82.0~87.0	3.5~5.0	5.0~9.0	1.5~4.0	-	≤0.25	-	≤0.2	210	195	19	15
	78.0~82.0	2.0~3.0	残	1.5~2.5	-	≤0.25	-	≤0.25	-	-	-	-
	86.0~88.0	5.0~6.0	5.5~6.5	≤0.49	-	≤0.25	-	≤0.2	262	215	22	18
Bi-Sb系	残	3.0~6.0	5.0~9.0	2.0~4.0	-	0.1~1.5	-	≤0.2	296	195	45	15
	残	3.0~6.0	5.0~9.0	0.5~1.5	-	0.1~1.5	-	≤0.2	-	-	-	-
	残	4.0~5.0	4.0~5.6	1.7~2.2	-	0.1~0.3	-	≤0.2	228	195	20	15
Bi-Se系	84.0~87.0	4.0~6.0	5.0~9.0	≤0.49	-	0.2~0.49	-	≤0.2	245	200	25	15
	85.0~89.0	4.0~6.0	4.0~7.0	1.5~3.0	0.1~0.3	≤0.2	-	≤0.25	261	195	30	15
	85.0~89.0	4.0~6.0	4.0~6.0	1.5~2.5	0.8~1.2	≤0.2	-	≤0.2	228	195	23	15
	85.0~89.0	3.5~6.0	4.0~9.0	0.8~2.5	0.1~0.95	-	-	≤0.2	232	195	27	15
黄銅Si系	72.0~77.0	-	残	-	-	-	2.7~3.2	≤0.1	400	-	21	-

太字数値は各合金の主要元素を示す。

きく依存する合金であり、徹底した溶湯管理が必要である。また、各種鉛フリー合金の被削性はCAC406合金に比較してやや劣っている。しかし、その中でも被削性に優れているものはBi-Se系合金である。Bi-Se系合金においては、セレンはビスマスの効果を向上させて、ビスマス量を低減させる目的で加えられ、機械加工性を向上させるといわれている。セレンの添加によってZn-Se相が現れることから、これがチップブレーカーの役割を果たすものと考えられる。

5. おわりに

世界保健機構が「飲料水中の鉛量は0.01mg/L以下が望ましい」と提唱してから10数年が過ぎている。地球環境の保護、人体に対する有害性からも飲料水中の低減は重要な課題であり、各種銅合金中の鉛の代替元素もすぐに見つかるであろうと思われていた。しかし鉛は銅合金において铸造性、切削性を改善し、機械的性質もあまり損なわない優れたものであった。鉛の完全な代替元素とはならないものの、鉛フリー合金としてビスマス系あるいはBi-Se系銅合金が、今、非鉄金属鑄物協会でJIS規格化されようとしている。またCu₂Sや黒鉛系もその製造プロセスとして粉末冶金法を用いればきわめて有効な元素である。これらの鉛フリー銅合金が現在汎用されている各種合金を超えるような地位を占めることを願っている。

この報告書の中で行われている新しい各種銅合金の開発に関する研究は関西大学の大学院工学研究科高度化推進研究費によって実施されたものである。記してお礼を申し上げる。

参考文献

- (1) 村越庸一、初鹿野寛一、松崎邦男、粉体および粉末冶金54 (2007) 653-657.
- (2) 千葉靖正、馬淵守：44 (2003) 15-18.
- (3) H.Watanabe, K.Moriwaki, K.Ishikawa, M.Kohzu: Journal of Materials Science 36 (2001) 5007-5011.
- (4) 鈴木一孝、重松一典、徐玄斌、今井恒道、斉藤尚文：軽金属53 (2003) 553-560.
- (5) 西川敏治：大阪府立工業技術研究所報告70 (1977) 25-29.
- (6) M.Samuel: Journal of Materials Processing Technology 135 (2003) 117-124.
- (7) 加藤寛敬、加戸真樹、田中佑介、鷺田一夫：粉体および粉末冶金52 (2005) 84-88.
- (8) M.Matsunaga, E.Takeuchi, T.Nakagawa, T.Hamai: Wear of Materials (1983) 239-246.
- (9) 日本伸銅協会編：銅および銅合金の基礎と工業技術 (1988) 529-535.
- (10) 堀口俊一：鉛－環境中の鉛と生体影響－ (1993) 13-20.
- (11) 小林武、丸山徹、中尾和祺、村上陽太郎：銅と銅合金42 (2003) 223-228.
- (12) A.La Fontaine, V.J.Keast: Materials Characterization 57 (2006) 424-429.
- (13) 安藤鉄也、渥美哲郎、吉川善浩、銅および銅合金42 (2003) 17-20.
- (14) 日・ソ通信社：硫化物便覧－物性と状態図－ (1974) 31-37.
- (15) (株)日本非鉄金属鑄物協会、(財)素形材センター：平成13年度鉛レス銅合金鑄物の開発報告書567, (2002)
- (16) (株)日本非鉄金属鑄物協会、(財)素形材センター：平成14年度鉛レス銅合金鑄物実用上の問題点解明研究所報告書574, (2003)
- (17) 木村潤：素形材技術フォーラム「青銅鑄物を使用した水道用バルブ・コック等の鉛浸出対策と現状」、(2002), 79-86, (素形材センター).
- (18) 藤井孝彦、岡根利光、加藤貴、梅田高照：素形材、44-8 (2003), 7-14