

“鉛フリー化”に関する技術動向—銅合金材料を中心に—

佐藤 知 広*

Technical Trends on “Lead-free” — Based on Cu-alloy Materials —

Tomohiro SATO

1. はじめに

「鉛フリー」・「鉛レス」という言葉をご存知だろうか。材料中に含まれる「鉛」を除去した状態、ゼロにした状態を指すことが多い。そもそも「鉛」とは何であろうか。鉛筆、黒鉛、亜鉛にも「鉛」がつくがここで述べるのは、原子番号82の鉛 (Pb, lead) に関する内容である。先に述べた「鉛フリー」・「鉛レス」は近年、環境配慮や環境調和というキーワードのもとに工業材料に使用される傾向がある。そこで本稿では、鉛に関する歴史や近年の鉛フリー化の流れ、代替材料開発に関する取組などについて述べる。代替材料については、水道関連部材と軸受に代表される摺動部材について述べる。他に、鉛フリー化に関する技術開発について特許出願の観点から述べる。

2. 鉛の使用に関する歴史的背景

「鉛は約5,000年前から使用されている金属であり、加工し易さ、腐食され難さ等の特徴を持つために産業界で幅広い用途を持ち続けている。^[1]」とあり、その用途は、蓄電池、はんだ（ろう付け用 Sn-Pb 合金）、給水管、軸受合金、低融点合金、合金中の添加元素など様々である。

鉛の精錬法（鉱石から目的の金属を取り出すための作業が製錬であり、そこからさらに不純物を取り除き純度を高める作業を精錬と呼ぶ）、は銅鉱と同様で、原料鉱石に含まれる硫黄や砒素などを酸化・除去し、鉛の硫化物を酸化して酸化鉛と少量の硫酸鉛とする。

その次の製錬工程で酸化鉛を溶融・還元し、金属鉛（粗鉛）とする。さらに粗鉛に含まれる雑質（Cu, Sn, Sb, As, Fe）などを除くために、再び溶融し雑質を酸化物として浮遊させ取り除き、製錬鉛とする^[2]。また、逆に銅を採掘する際の鉱石に鉛が含まれていることもある。日本国内では16世紀末から17世紀初頭の製錬遺跡が広島県で発見されている（寺尾遺跡）。

3. 鉛の毒性および規制について

鉛は有毒あるいは環境汚染をする有害物質であると言われるが実際はどのような有害性があるのだろうか。参考文献^[1]によると、例えば大気中の鉛による鉛暴露は妊婦や小児に対して影響が大きく、この集団は感受性が高いとされている。鉛の血中濃度がある閾値を超えると、貧血や神経系の機能不全が認められるようになる。また、鉛暴露の影響は土壌や粉塵から受ける可能性も高く、有害物質に対して敏感な幼児が異色（食物以外のものを口に入れる）傾向や指しゃぶりを介して鉛含有塗装面や土壌・粉塵に暴露される懸念も高い。さらに後述する飲料水中の鉛についても、血液学的障害や神経障害、小児の発達障害を起こす可能性がある。いずれにせよ1990年代以降このような鉛の影響に対する各種調査が実施され、各分野での適切な基準が設定されている。

実際の規制についてよく知られているものは、EU主導で作成された電子・電気機器に対する RoHS (the Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment : 電気・電子機器における特定有害物資の使用制限に関する欧州議会・理事会指令) や自動車に対する ELV (End-of Life Vehicles) 指令が有名である。例えば、

原稿受付 平成28年9月8日

*システム理工学部 機械工学科 助教

RoHS については現在ほとんどの電子機器で採用されており、認証を示すマークが記載されているが、メーカーによってラベルのデザインは様々である。

4. 水道用部材に含まれる鉛について

日本国内での水道管の材質を考えると、大型の上水道管には铸铁管や鋼管が、家庭などに近いところでは銅管や黄銅管が使用されており、管の途中のバルブなどでは青銅も使用されている。さらに、古くは鉛管や亜鉛めっき鋼管も使用されていたこともあるようである。しかし、水道水（飲料水）に管類から鉛が溶け出す可能性があるということで、1992年に世界保健機構（WHO）は飲料水中の鉛は0.01mg/lが望ましいと飲料水水質ガイドライン値を改正した。これらの規制に対する学協会の対応は岡根らの文献^[3]に詳しい。表1には規制に対応する法律と浸出基準について記載している。

表1 給水装置および水道施設の浸出性能試験・鉛判定基準値（文献^[3]より引用）

法律	水道法（昭和32年法律第177号）	
水質基準に関する省令	平成14年3月28日厚生労働省令第43号	
水質基準	0.01mg/L	
技術的水準を定める省令	平成14年10月29日* 厚生労働省令第138, 139号	
施工日	平成15年4月1日	
適用範囲	給水装置	
設置場所	末端	配管途中
判定基準	0.001mg/L	0.01mg/L
備考	鉛の0.001mg/Lは0.007mg/Lとする	
付則（浸出関係）	この省令による改正後、基準に適合しないものについては、その給水装置の大規模の改造の時までは、これらの規定を適用しない	

*厚生労働省令第138、139号：厚生省令第14号の一部改正

単純な鉛管ではなくとも、水道部材に使用される銅合金には鉛が含まれており、表1の規制に対応するために新たな材料が必要となる。実際に使用される銅合金はJIS（日本工業規格：Japan Industrial Standards）で規定されており、この規定にラインナップされている合金の種類について鉛を含まないものに更新する必要があった。

ところで鉛が水道部材に使用されていた理由は大きく分けて3つある。まず一つ目は安価であること、銅が498-500千円/トンであるのに対し鉛は243-245千円/トンである（2016年9月8日現在）。ここでは銅と比較したが、後述する鉛代替材料についてもこの価格と勝負して勝てるものは少ない。

2つ目に銅合金の耐圧性能を高める点にある。 castingでは高温の金属（溶湯）を型に流し込み、溶湯の温度が下がると凝固により形状が付与されてくる。しかし、

型に入った溶湯の温度降下（凝固）は一様ではなく、溶湯中の化学成分によっては凝固温度の異なる化合物が含まれている。そのため先に凝固した箇所と後から（低温）で凝固した箇所の間にすきまができてしまう。あるいは、凝固時に膨張・収縮がおり、高温時より体積が減少することにより素材中に気孔ができた状態になる場合もある。水道部材ですきまや気孔は水漏れの原因になり耐圧性を損ねるということになる。水道用部材に使用される合金の中で、鉛は比較的融点が高い（327.5℃）ので他の成分が凝固して作ったすきまを埋めることができ、結果的に耐圧性の向上に寄与することになる。

3つ目は部材を加工する際の切削性に関することである。鉛が合金中に含まれることで容易に切削することができるようになる。これも鉛が低融点であることが影響しており、切削時に先に溶融して加工を容易にしているためである。

このように、材料を使用する場面と作製する場面およびコスト面においても鉛が優れた材料であると言え、この代替材料の開発は難しいであろうと考えられる。

日本国内ではそれまでの規格を統合し1997年に制定したJIS H 2150（銅および銅合金鋳物）を改正する形で鉛に対する規制に対応している^[4]。2006年に鉛の代替としてビスマスを使用したビスマス青銅鋳物やビスマスセレン青銅鋳物、シルジン青銅鋳物を、2009年には別のビスマス青銅系や青銅系の鋳物を、さらに2015年には黄銅系の鋳物も追加された。特に黄銅（Cu-Zn系、青銅はCu-Sn系）系では脱亜鉛（合金中の亜鉛が文字通り脱落する）という現象があり、この現象にも対応し、かつ鉛フリーの合金が開発されている^[5]。

ところで、鉛代替のために多くの代替材料ができたが、以下のような別の課題も存在する。

“これまで銅合金鋳物では、電線や箔、展伸材を原材料として、青銅や黄銅、そしてそれぞれの合金間では相互にリサイクル可能な、大凡2段階のカスケードリサイクルのシステムが構築されてきた。添加元素の種類が多い鋳物が規格に追加されることによって図2に示すような、さらに下に3段階の階層が生じることが想定される。それに伴い、合金の分類手法の確立と、各階層での需給のバランスを注視していく必要がある。これが崩れると、いたずらに廃棄される銅合金鋳物が増え、大きな損失につながる恐れがある”とのことである^[4]。

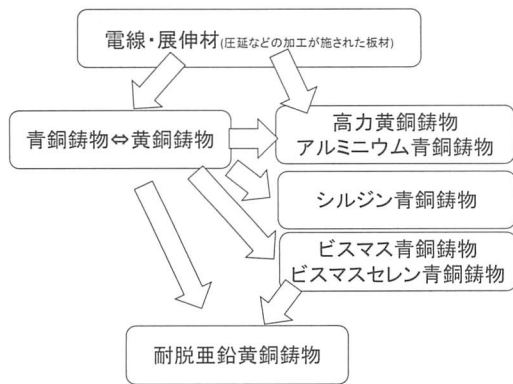


図2 銅合金鑄物のリサイクルシステムの変化 (文献^[4]の図をもとに一部改変)

5. 軸受合金の鉛

軸受とは軸と本体に間に存在し、軸を含む全体の荷重を受け、車軸の回転運動をスムーズにするための重要な部品である。この軸受には古くから銅合金、とりわけ青銅系合金が使用されている。青銅系合金とは銅に5質量%から10質量%程度のすずが含まれる合金である。この材料は軸である鋼に対する硬さや、耐腐食性が良い。特に大型の軸受で軸の回転が低速の場合には、青銅合金に10質量%から30質量%程度の鉛を含んだ鉛青銅が使用される（例えば先のJISではCAC603など）。製法としては先の水道部材で紹介した鑄造によるものと、金属粉末をプレス成形などして工業炉内で加熱し、素形材あるいは製品としての形状を得る焼結によるものがある。いずれの製法にせよ、水道部材の場合と同様に鉛は使用時の効果だけでは無く、製造時のメリットもある。鉛は低融点であり粉末冶金の分野でいう液相焼結という現象が起こり結晶組織の成長が促進されるというメリットがある。

やはりここでも鉛の有するメリットを補うような設計指針が必要である。製造時の液相焼結の利用や耐焼付きの効果が必要になる。そこで、さきにも少し述べたビスマスと硫化物について述べる。ビスマスは原子番号83で鉛(82)の次である。蒼鉛と記述され、鉛の精錬時の副産物として得られる場合もある。融点が271.4℃なので鉛と同様の効果も期待できる。ただし鉛とは、ぬれ性(固体表面に対する液体の親和性、例えば固体表面での液滴の形状が異なる)が異なる点に注意が必要である。また、コストは時期にもよるが先に記した鉛の10倍弱に達する場合もある。一方、硫化物(主にここではCu-S系やCu-Fe-S系を指す)は安価で、それ自体は毒性が少ない。硫黄と聞いて毒性を思い浮かべるものは硫化水素や亜硫酸ガス(SO_x)であり、これらの排出や暴露については、安全衛生法

や大気汚染禁止に関する法律や条令で取り決められている。鉛暴露と異なり、いわばユーザー側のリスクをメーカー側に移しているとも言え、製造時の対応で充分クリーンな状態が確保できる。

次に、焼結した材料に関して、従来用いられてきた鉛青銅と硫化物を用いた銅合金の性能比較について紹介する^[6]。いわゆるリングオンディスクと呼ばれる試験で、リング側が相手材では鋼(S45C)、ディスク側が銅合金で構成されている。この試験機ではディスク材が回転しながらディスク材に押し当てられる。成分の異なる硫化物分散銅合金を2種類準備し、比較材としてCAC603相当の鉛青銅焼結合金(図3)を準備し乾燥状態で比較した結果を図4に示す。回転数は0.2m/sと一定にし、階段状に荷重を増加させると100N負荷時に焼きつきが発生している。これらの結果や油潤滑の試験結果からこの材料が鉛青銅と同等以上の性能を有することが明らかになっている。

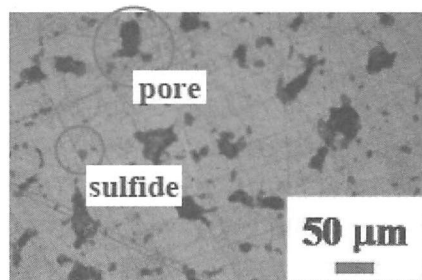


図3 硫化物が分散された焼結銅合金の顕微鏡組織 (参考文献^[6]より)

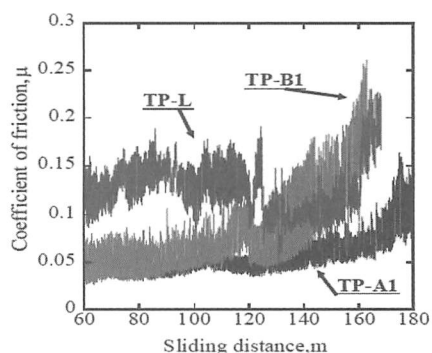


Fig.5 Results of friction test under dry condition

図4 リングオンディスク試験での摩擦試験結果 (TP-A1, B1が開発材、TP-Lが鉛青銅、参考文献^[6]より)

6. その他の事例

船舶に対してはRoHS指令のような規制が無く、適用除外対象となっている。(一般に船舶は海上にありある特定の国や地域の法律・法令を適用しにくいいため規制対象外となるとの説もあるが真偽は不明である。)

実際に、代替品が無い場合は適用除外とされる場合がある。しかし、近年ではそれ以外の規制(例えば、シップリサイクル指令^[7])などの中に鉛の使用に関する規制が出てきているようである。

7. パテントマップについて

特許情報から技術の解説書、いわゆるパテントマップというものがある。個々の発明者・出願者が出願した特許を年代・技術ごとに整理することによって、その技術動向をうかがい知ることができる。ここでは鉛フリー技術のうちはんだに関するものについて説明する。参考文献^[8]では、鉛含有はんだに対する法的規制は1990年に米国で始まり、欧州では WEEE 指令のドラフトとして鉛含有はんだなどの有害物質不使用に関する規正法が提出されたとある。さらに日本では1998年に成立した家電リサイクル法などで(家電に使用する)鉛の規制が強化されることとなった。鉛フリーはんだに関する研究会が開発のロードマップを作成し、家電メーカーを主体とする各社が量産に向けた動きが続いたようである。この動きを裏付けるのが図5に示すパテントマップである。この図はパテントマップの中でも比較的単純なもので、各年のある技術分野における特許出願をプロットしたものである。これはテーマ全体の主要出願人の出願件数を示している。主要出願人とはその業界において影響力の大きい企業であり、図のデータでは松下電器産業(現：パナソニック)、日立製作所、東芝、富士通、ソニーといった企業の順で出願件数が多く、その後ははんだ製造メーカの名が出てくる。その他にも、具体的な技術の内容で分類されたパテントマップもあり、例えば、材料に関するもの、接合技術に関するものといったわかりやすく図示されている。ちなみに鉛フリーはんだの実用化で早かったものコンパクト MD (ミニディスク)であったとされる。

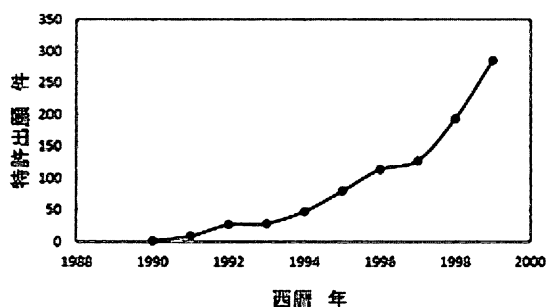


図5 はんだ付け鉛フリー技術の特許出願推移
(参考文献^[8]のデータをもとに作成)

このように規制があることで、技術開発やビジネスが進むことが、パテントマップからも理解することができる。

8. さいごに

鉛フリーをキーワードに、鉛の製造方法や近年の規制およびそれに対する技術開発動向、さらに各技術分野における対応について述べた。ある特定の分野について詳しく述べることができなかつたので詳細は参考文献で理解して頂きたい。今後材料開発に興味を持ったときに、技術的な側面からのアプローチだけではなく、規制や特許動向に注目することで有意義な技術開発ができると期待している。

参考文献

- [1] 鉛/中西準子, 小林憲弘, 内藤航共著。--丸善,(2006) -- (詳細リスク評価書シリーズ; 9).
- [2] 鉄と銅の生産の歴史: 古代から近世初頭にいたる: 金・銀・鉛も含めて / 佐々木稔編著; 赤沼英男[ほか執筆]。--増補改訂版。--雄山閣,(2009).
- [3] 岡根利光, 銅合金鑄物(特集「鑄造技術の進歩-21世紀の最初の10年をふりかえって-I. 21世紀最初の10年における鑄造技術の進展」), 鑄造工学, 82, 12 (2010), 740.
- [4] 岡根利光, 上坂美治, 後藤佳行, 伊藤智樹, 山本匡昭, 明石巖, 廣瀬翁, JIS H 5120 (銅及び銅合金鑄物)改正原案の概要, 鑄造工学87, 12, (2015), 826.
- [5] 山田浩士, 山本匡昭, 隙間噴流試験による銅合金の耐エロージョン-コロージョン性評価, 銅と銅合金, 54, 1, (2015), 119.
- [6] 佐藤知広, 硫化物を用いた鉛フリー摺動部材, 日本機学会誌トピックス, 118, 1163, (2015), 641.
- [7] 辻正成, 最近の船舶における電気関連技術動向について, 日本マリンエンジニアリング学会誌, 40, 1, (2005), 116.
- [8] (独)工業所有権情報・研修館, 平成13年度一般5 はんだ付け鉛フリー技術.