

黄銅スクラップの脱鉛技術と鉛フリー水道器具の実用化研究

素材開発部 松田豪彦^{*}，瀬知啓久^{*}，濱石和人^{**}，中村俊一^{*}，ヌルル タウフィック ロッチャマン^{***}
山田宏作^{****}，中野敦^{*****}，東入来和也^{*****}，末吉秀一^{*****}

Pb Removal Technology of Brass Scraps and Utilization Research of Pb-Free Water Service Instruments

Takehiko MATSUDA, Yoshihisa SECHI, Kazuto HAMAISHI, Shun-ichi NAKAMURA, NURUL Taufiqu Rochman
Kosaku YAMADA, Hidekazu SUEYOSHI, Atsushi NAKANO and Kazuya HIGASHIIRIKI

黄銅スクラップを水道器具へ再利用することを目的に，含鉛黄銅から鉛を除去する技術を開発した。この技術は低コストかつ容易であり，鉛除去率は80％に達する。鉛を除去した再生黄銅の特徴は，鉛除去前と同等の引張強度を有し，硬さは増加したが伸び率は低下する傾向が見られた。また，再生黄銅を用いて水道器具の試作を行い，鑄造による水道器具製造に適用が可能であることが示唆された。さらに，鉛除去率が80％に達すれば，水道水の鉛浸出基準クリアに期待が持てる結果が得られた。

Keyword：黄銅，鉛，鉛除去，鉛フリー水道器具

1. 緒 言

近年，環境問題が重要な課題となっている中，水道器具においても鉛フリー化のニーズが高まっている。また，平成15年に水道水への鉛浸出基準が従来の0.05 mg/Lから0.01mg/Lへと改正され，水道関連業界ではこれに対応するために，鉛フリー水道器具用の新規銅合金を開発している。しかし，その原材料の多くはバージン材を利用しているのが現状である。これまでの水道器具用の材料は，2 mass％以上の鉛を含有する銅合金が主であるため，新規鉛浸出基準では再利用することができない。そのため，含鉛銅合金のスクラップとしての発生量は膨大にのぼるものと予測される。この問題を解決するためには，含鉛銅合金スクラップ材から鉛を除去し再生利用する技術を開発することが緊急の課題である。

鉛の除去には，黄銅を溶解し鉛化合物を生成して分離する方法がある。鉛化合物の標準生成自由エネルギーを考慮し6/4黄銅（約38mass％亜鉛）の融点（902℃）以上でガス化しない化合物を選定する場合，Ca₂Pb（カルシウム-鉛化合物）が有望といえる¹⁾。しかしながら，カルシウム-鉛化合物は粒径が数μmであり，100×100μmメッシュフィルターを用いて加圧ろ過しても，鉛除去率は29％にしかならないことが報告されている²⁾。そこで，本研究では粒径の大きな鉛化合物を形成させ浮上分離する方法について検討を行い，含鉛黄銅合金から低コストで容易に鉛を

除去する技術を開発することとした。また，鉛除去後の再生黄銅について，脱鉛黄銅とそれに耐脱亜鉛腐食用として利用されることの多いリンを添加したリン黄銅の評価および水道器具の試作を行ったので報告する。

2. 含鉛黄銅からの鉛除去実験

2.1 供試材料および脱鉛材

本研究では，黄銅の供試材料として鉛を2.15mass％を含むCAC203（JIS規格適合 6/4黄銅鑄物）を用いた。表1にその化学組成を示す。また，鉛化合物を生成させる脱鉛材には，粒状のCaSi₂（カルシウム-シリコン：融点980℃）を用いた。これはCAC203の融点以上で固体の状態で溶湯中の鉛と反応させることを目的としている。

表1 供試材料の化学組成 (mass％)

Cu	Sn	Pb	Zn	Fe	Mn	Al	Si	Ni
58.1	0.07	2.15	38.58	0.05	0.005	0.06	<0.005	0.03

2.2 鉛除去実験および分析

鉛除去実験は2通りの精錬で行った。その精錬実験および実験流れ図を図1に示す。精錬実験では，供試材料3 kgまたは5 kgを黒鉛るつぽに入れ，可傾式高周波誘導炉を用いて950℃窒素雰囲気（2 L/2 min）で溶解した。その後，脱鉛材を添加し溶湯上に浮上した鉛化合物をステンレス製の掻き揚げ棒ですくい出して除去した。実験は脱鉛材の粒度，処理温度，攪拌時間，沈静時間の条件を種々に変えて行った。精錬実験では，鉛除去効率を上げる目的で脱鉛材を添加した後，更に脱ケイ材を黄銅3 kgに対し

^{*}企画情報部，^{**}工業振興課，^{***}インドネシア科学技術庁物理研究所，^{****}株式会社九州タブチ，^{*****}鹿児島大学

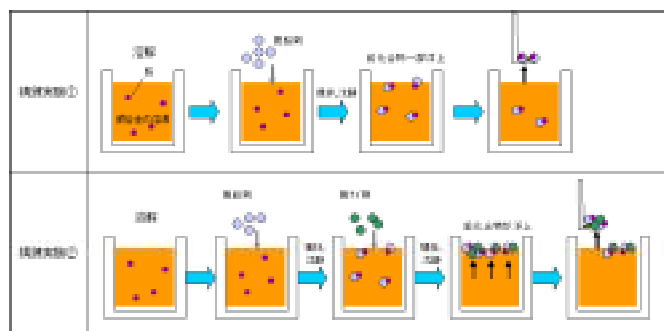


図1 精錬実験 および精錬実験 の流れ図

て120g添加し、浮上した鉛化合物を除去した。脱ケイ材との反応を促進させるため脱ケイ材の添加温度は1000 とし、その後920 付近まで温度を下げてから鉛化合物の除去作業を行った。

精錬後、試料をサンプリングし断面をエメリー紙 #1200 まで研磨し、1 μm ダイヤモンド粒子パフ研磨で鏡面に仕上げた後、EPMA (電子プローブマイクロアナライザ: 日本電子(株)製 JXA-8621MX) でSEM観察および面分析を行った。また、蛍光X線装置(理学電機工業(株)製 RIX-3000) で鉛量を測定し鉛除去率を求めた。

2.3 実験結果

2.3.1 精錬実験 の鉛除去結果

鉛除去前の供試材料CAC203について、SEM観察および鉛の面分析をした結果を図2に示す。これによると、鉛は素地中に粒径1 μm 程度の微粒子の状態で分散している。

精錬実験 により鉛除去を行った後、SEM観察および面分析した結果を図3に示す。これによると、脱鉛材により生成されたCa-Si-Pb系化合物が除去されず、一部残留していることがわかる。

脱鉛材を添加後、鉛化合物をすくい出して除去するまでの保持温度(処理温度)と鉛除去率の関係を図4に示す。890 での鉛除去率は52%と高いが、1006 ではほとんど鉛は除去されなかった。このことは脱鉛材の融点(980)を超えると脱鉛材が溶湯中に溶け込み鉛除去ができないと考えられる。

脱鉛材の粒度と鉛除去率の関係を図5に示す。粒径2.8 ~ 4.0mmで鉛除去率は最高値を示した。これは、粒径が小さいと形成される鉛化合物も小さく浮上分離しにくいこと、粒径が大きすぎると表面積が小さくなり鉛と接触しにくくなって反応する鉛の量が減少することが考えられる。

攪拌時間と鉛除去率の関係を図6に示す。鉛除去率は6 minで最大43%となり、これを超えると減少した。これは、攪拌時間が長くなるほど鉛粒子と脱鉛材が接触し化合物を生成しやすくなるが、さらに攪拌を続けると鉛化合物の一部が小さな粒子に分離・浮遊し、除去できなくなるためと思わ

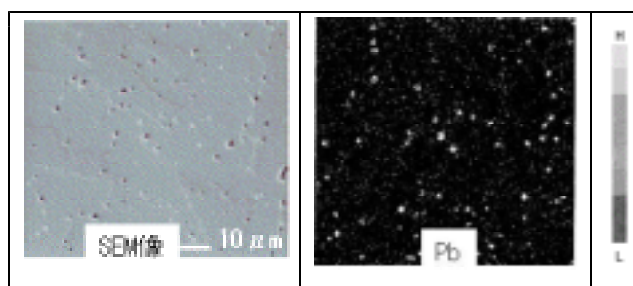


図2 CAC203のEPMA分析結果

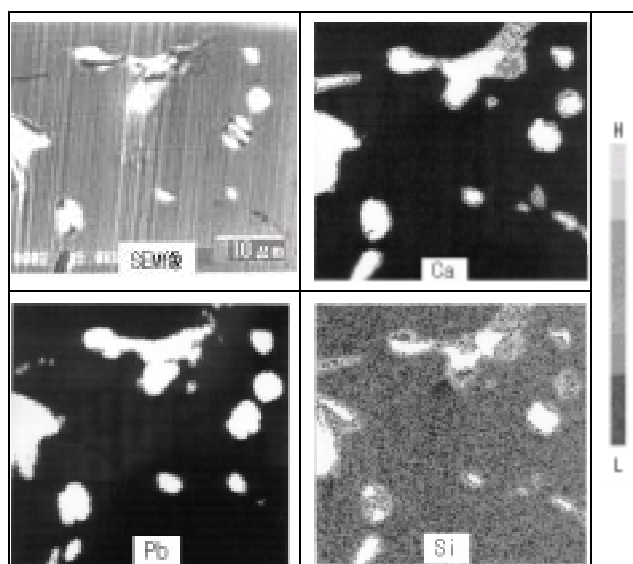


図3 残留鉛化合物

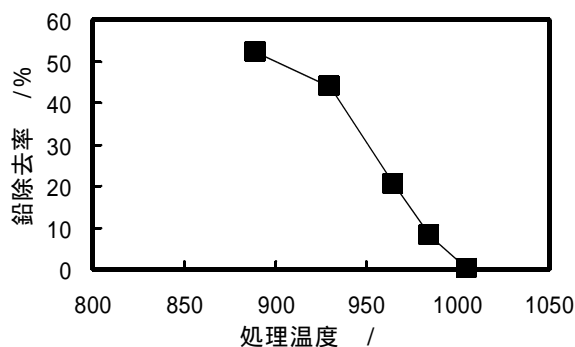
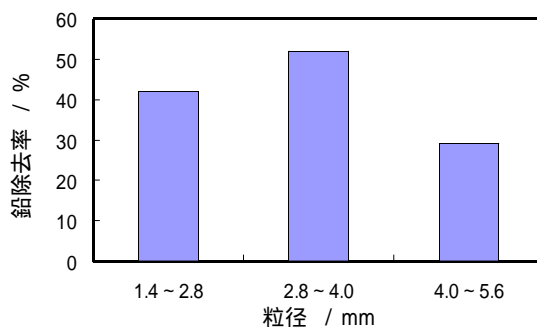


図4 保持温度(処理温度)と鉛除去率の関係

図5 脱鉛材(CaSi₂)の粒度と鉛除去率の関係

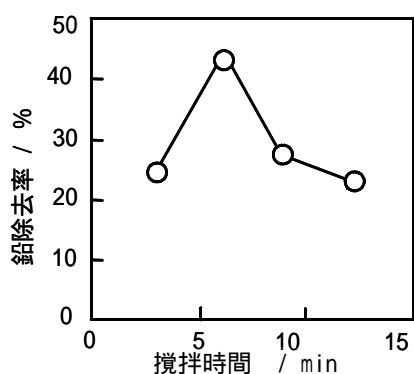


図6 攪拌時間と鉛除去率の関係

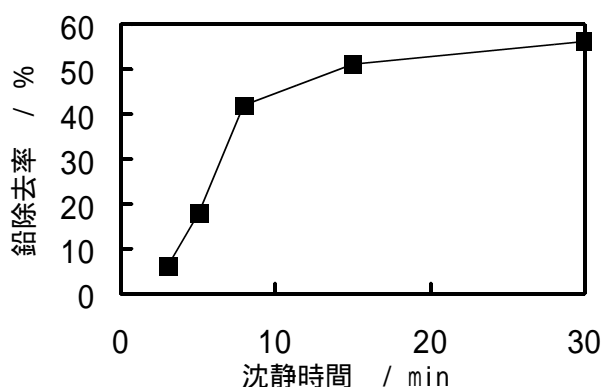


図7 沈静時間と鉛除去率の関係

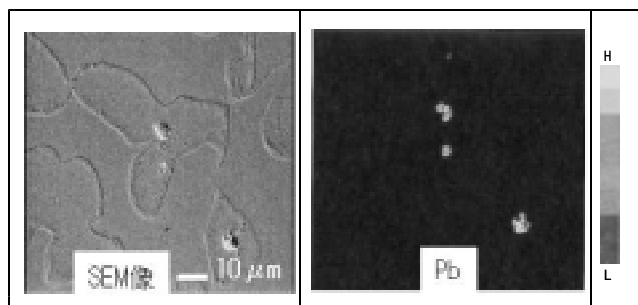


図8 鉛除去後のSEM像と鉛分布状態

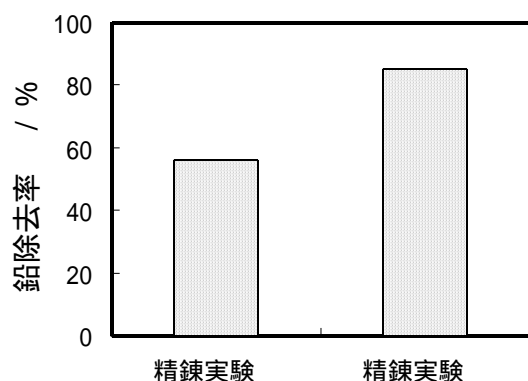


図9 精錬実験 および の鉛除去率の比較

れる。

沈静時間と鉛除去率の関係を図7に示す。沈静時間の経過とともに鉛除去率は増加し、30分経過ではほぼ一定となり55%に達した。これは沈静時間が長くなるほど、浮上および凝集が進行し、溶湯中から微細な鉛化合物が除去されたものと考えられる。

以上のように、種々に条件を変えて鉛除去実験を行ったが、脱鉛材だけを用いた精錬実験では多くの鉛を除去するのに限界があった。

2.3.2 精錬実験の鉛除去結果

図2に示す精錬実験の方法は、脱鉛材を添加後、更に脱ケイ材を添加して溶湯中に残留している微細な鉛化合物を大きな鉛化合物にして浮上分離させることを狙いとしている。この方法で精錬を行った結果、鉛除去率80%を達成することができた。鉛除去後にサンプリングした試料をSEM観察および鉛の面分析をした結果を図8に示す。これにより、精錬実験では多くの鉛が除去されていることが確認できた。精錬実験での鉛除去率と精錬実験での鉛除去率結果の比較を図9に示す。脱鉛材だけを添加し脱鉛材の粒度、攪拌時間、処理温度、保持時間をそれぞれ最適にした精錬実験と比較してもその優位性が見える。

3. 再生黄銅の機械的性質および鉛浸出の評価

3.1 供試材料

鉛除去前の黄銅と鉛除去した再生黄銅の機械的性質および鉛浸出の評価を行った。機械的性質の評価には、CAC203と精錬実験により鉛を除去した脱鉛黄銅および脱鉛黄銅にリンを添加した2種類のリン黄銅を用いた。それらの主な化学組成と鉛除去率を表2に示す。鉛浸出の評価には、CAC203および脱鉛黄銅を用いた。なお、ここでは鉛浸出量測定精度のため、鉛除去率67%の脱鉛黄銅を用いた。

3.2 再生黄銅の機械的評価試験

それぞれの試料について、ロックウェル硬度計（松沢精機(株)製 DXT-3）を用いて硬さ（HRC）を測定し、更に、材料試験機（(株)島津製作所製 RH-50T.V.）で引張試験を行い引張強さと伸び率を測定した。なお、引張試験片はJIS Z 2201定形4号試験片の形状を用いた。

3.3 鉛浸出試験

鉛浸出試験の試験片には、40mm角、長さ101mmの角柱に内径20mmの穴を開けた形状のものを用いた。分析方法はJIS S 3200-7及びJIS K 0102 54.3を用いた。

3.4 再生黄銅の機械的性質

鉛とリンの含有量と硬さの関係を図10に示す。脱鉛黄銅はCAC203より硬いことがわかる。これは、軟らかい鉛が少なくなったこと、脱鉛材中のシリコンが相中に固溶して

素地が硬くなったことが主な要因と考えられる。リン黄銅 1 は脱鉛黄銅よりも硬さが低かった。これは、リンの効果よりむしろ鉛が若干多いことによると考えられる。リン黄銅 2 はリン黄銅 1 より硬くなったが、これはリンが多いことによるものと思われる。

図11に各試料の引張強さと伸び率を示す。引張強さはすべての試料ともCAC203のJIS規格である245MPaを上回った。伸び率については、脱鉛処理を行ったすべての試料がCAC203のJIS規格である伸び率20%を下回ったが、リン黄銅 はリンを添加することで伸び率が若干上がった。しかし、リン黄銅 については伸び率は改善しなかった。

各試料の引張破断面を観察した結果を図12～図15に示す。伸び率の良いCAC203ではディンプル破面が見られる。それに対し脱鉛黄銅では脆性破断面が多く見られた。リン黄銅 1 では、周辺部はディンプル破面であったが、中心部は明瞭なデンドライト組織が観察された。リン黄銅 2 の破断面は、脆性破面とデンドライト組織が混在していた。これらの要因により脱鉛処理を行ったすべての試料がCAC203より伸び率が低かったと思われる。

3.5 鉛浸出試験結果

鉛浸出試験結果を表3に示す。CAC203の鉛浸出量0.25mg/Lは、従来の鉛浸出基準(0.05mg/L以下)より高いが、今回の分析では鉛浸出量を測定しやすいよう実際の給水栓構造とは異なる形状の試験片を用いたことに起因している。鉛

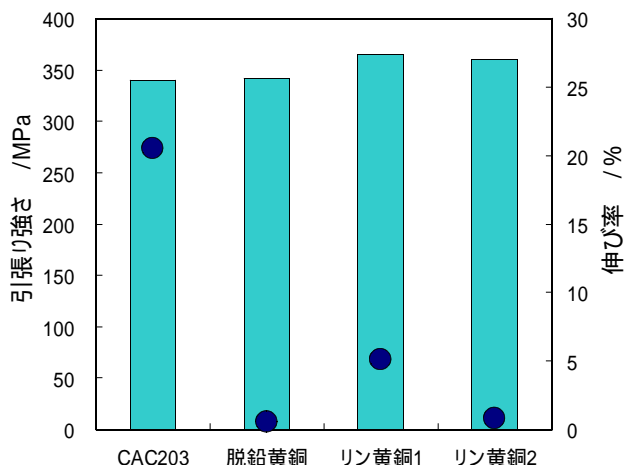


図11 引張強さと伸び率の関係

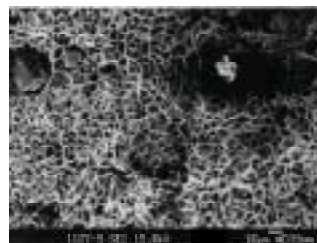


図12 CAC203の引張破断面SEM像

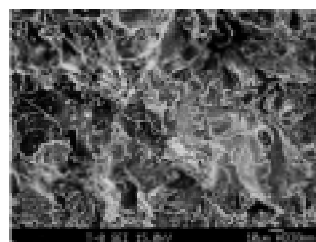


図13 脱鉛黄銅の引張破断面SEM像

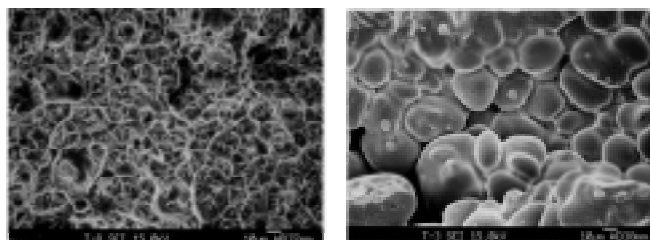


図14 リン黄銅 1 の引張破断面SEM像



図15 リン黄銅 2 の引張破断面SEM像

	Zn [mass%]	P [mass%]	Pb [mass%]	Pb除去率 [%]
CAC203	38	-	2.15	-
脱鉛黄銅	38	-	0.33	85
リン黄銅 1	38	0.013	0.51	76
リン黄銅 2	37	0.049	0.53	75

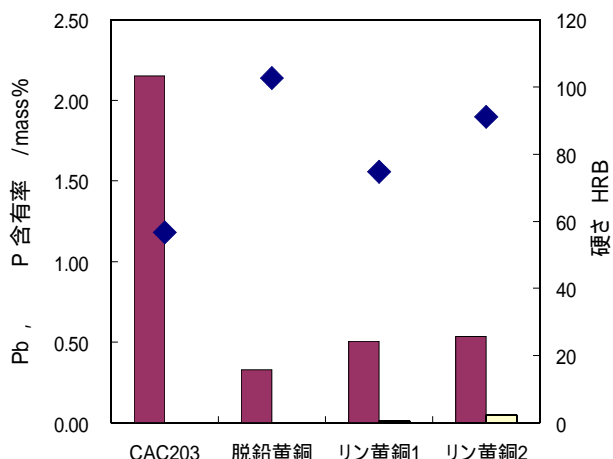


図10 鉛およびリンの含有量と硬さの関係

表3 鉛浸出試験結果

試料名	鉛浸出量〔mg/L〕
CAC203 (鉛濃度2.15 mass%)	0.25
鉛除去後の黄銅：鉛除去率67% (鉛濃度0.71 mass%)	0.07 (72%減少)

を67%除去した脱鉛黄銅は、CAC203に比べ鉛浸出量が72%減少していた。これは、鉛の減少にほぼ比例して鉛浸出量も減少することを示唆している。CAC203による実際の給水栓は、鉛浸出量が従来の鉛浸出基準の0.05mg/L以下であるため、鉛除去率80%の脱鉛黄銅による給水栓は、鉛の減少に比例して鉛浸出量は0.01mg/L以下となると考えられる。よって、本研究で開発した鉛除去技術は鉛除去率80%を達成しているため、新しい鉛浸出基準をクリアできることに期待ができる。

4. 再生黄銅を用いた水道器具の試作

CAC203から鉛を除去しリンを添加した再生黄銅を用いて水道器具の試作を行った。試作は再生黄銅を溶解後950に保持して鋳込み、鋳型には中子を用いた金型によるグラビティ鋳造を行った。鋳造試作品を図16に示す。これにより、再生黄銅の鋳造による水道器具製造へ適用できることが示唆された。

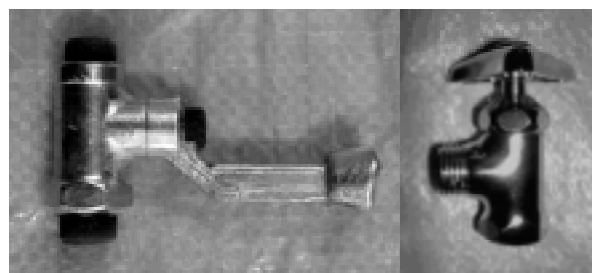


図16 鋳造試作品

5. 結 言

本研究により、鉛を含んだ黄銅から80%の鉛を除去する技術を開発した。この黄銅にリン添加を行った再生黄銅は、引張強度は鉛除去前と同等であったが伸びは低下した。鉛除去率80%を達成できれば、鉛浸出基準をクリアすることに期待がもてる。この技術は、鉛を含んだ黄銅スクラップの再利用に有効である。

参 考 文 献

- 1) K.Yamada, Nurul Taufiqu Rochman, R.Fujimoto, S.Suhiro, H.Sueyoshi: Journal of Advanced Science, **13-3**, 273 (2001)
- 2) 國井一孝, 大隈研治, 吉田栄次, 益田穰司, 岡田裕文, 中村 崇: 伸銅技術研究会誌, **36**, 132 (1997)