

ケーブル鉛被用鉛合金の耐食性

Corrosion Resistance of the Various Lead Alloys for Cable Sheath

大 内 敬 次*
Keiji Ōuchi

内 容 梗 概

鉛被用各種合金の耐食性試験を行なうにあたり、地下土壤中に含有されると思われる11種の腐食液を作成し、各種鉛合金の腐食減量および腐食外観について試験を行なった。得られた結果を要約すると次のようである。

- (1) 1%硝酸, 1%塩酸, 1%乳酸および1%炭酸ソーダ溶液などでは、供試材のほとんどが侵される。特に Pb-Sn-Sb および Pb-Sb-Cu 合金などが劣っている。Pb-Te-Cu 合金の耐食性は F-3, Tellurium Lead よりやや良好である。
- (2) 1%アンモニア, 1%乳酸および1%炭酸ナトリウム溶液などでは腐食減量は非常に少なく、また外観状況からもほとんど腐食されていないことが明らかになった。

1. 緒 言

ケーブル鉛被用合金は地下に埋設される場合が多く、その結果地下水および土壌成分などの作用により腐食事故を起す場合が非常に多い^{(1)~(3)}。

このためその防止対策には防食層を施して、直接鉛被との接触を避け、化学腐食および電気腐食を防止している。化学腐食のほかは電気軌条からの漏えい電流により、電流流出部に発生する電気腐食なども多く発生しており^{(1)~(4)}、その対策は軌条保持の点から重要視されている。

各種鉛合金の耐食性については古くから多くの研究が行なわれており^{(5)~(9)}、1%硝酸、1%塩酸および1%硝酸水溶液⁽⁶⁾に対しては Pb-Sn 系合金などが耐食性は悪く、一方純鉛は他の合金より良好な結果を示している。また屋外にさらした場合と地下に埋設した場合についても比較検討されているが、その結果によると後者の場合が腐食量が多くなっており、前者の条件では腐食量はほとんど問題にならない程度であった。

これは地下土壤には腐食成分の含有以外に空気やCO₂ガスなどの存在により腐食が促進されるためと考えられる。また各種水溶液の噴霧試験と浸漬試験を比較した結果では、腐食試験としては噴霧試験が浸漬試験より過酷な方法であり、前者の方法によると試料全面に腐食生成物の発生が認められるのに対し、後者の方法では試料表面は金属面を保っている状態であった。

一般にケーブル鉛被の腐食に関係のある因子と考えられるものには、Ca²⁺、CO₃²⁻、HCO₃⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻ などがあり⁽²⁾、これらの因子が埋設条件の陽地帯（流出地帯）において上記イオンと結合して塩化物、硝酸塩および硫酸塩などを形成し、陰地帯ではアルカリ性物質を形成し、この反応によって電触および化学腐食事故を起す場合が多い⁽¹¹⁾。化学腐食事故発生場所の土壌成分の分析結果⁽²⁾によれば、1 l 中の Cl⁻、SO₄²⁻ および HCO₃⁻ の含有量はそれぞれ 8.71 mg, 362 mg および 54.3 mg でその含有量はわずかであるが、布設場所の温度差、空気、炭酸ガスおよび通気差作用（局部電池）などが土壤中作用して腐食事故を起しやすい。

われわれは今回の実験においては、噴霧試験および土中埋設などは後日に行なうこととし、水溶液浸漬試験のみについて実験を行なった。

実験に用いた腐食液は鉛被が埋設された場合の環境を考慮して、酸、塩、アルカリ類など 11 種類の水溶液を選びそれに対する各種鉛合金の耐食性能を比較検討した。

* 日立電線株式会社電線工場

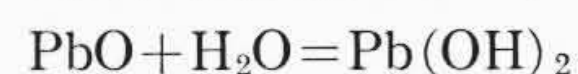
2. 鉛被用合金の一般的な耐食性能

鉛にかぎらず各種金属の腐食はその環境において化学的または電気化学的に材料が侵されていくのであるが、その腐食機構は多くの因子が累積されているためにきわめて複雑である。これは金属が腐食する場合にその腐食形式がいろいろあるからである。その腐食形式を大別してみると以下のとおりである。

- (1) 全面腐食
- (2) 局部腐食
- (3) 結晶粒間腐食
- (4) 合金成分の撰択的腐食

一般に腐食はこれらの形式が重なりあって発生しているので、ただ一つの腐食形式のみによって論じることとはできない。

鉛は空気中においてはその金属光沢はただちに消失し、酸化物の保護膜が発生する。しかし一般に大気中には必ずある程度の湿度やCO₂が存在するから、生成した酸化鉛(PbO)はそのために次の反応式により塩基性炭酸鉛となる。



この塩基性炭酸鉛は水に不溶性のため⁽⁵⁾、保護被膜となり防食作用が行なわれる。

また硫酸塩、炭酸塩などを溶解している水などでも鉛の表面にこの塩基性炭酸鉛の被膜が発生するため防食作用が行なわれる。しかしCO₂が過剰に存在すると、次の反応により酸性炭酸鉛を生ずる。



この酸性炭酸鉛は可溶性であるため防食作用がない⁽¹²⁾。

一般に鉛は酸によって腐食される場合には、可溶性の塩類が生成して浸食される。また中性の水溶液においては不溶性の物質が表面に集積する。この腐食生成物の性質は腐食の過程に重要な影響を与える場合があり、硫酸塩および炭酸塩水溶液のようにその生成物が密着して被膜を発生する場合には表面を保護する作用となるので腐食の進行が防止される。

しかし場合によっては腐食生成物が腐食作用を促進させる場合もある。その理由は表面に生成した腐食生成物がその下の鉛被部に溶解酸素が拡散できないため腐食電池を構成し腐食が促進されるためである。

鉛および鉛合金の腐食は一般に表面をあらくする全面腐食および局部腐食がその大半を占めているが、腐食液の種類または不純物の組成などによって結晶粒間腐食を受ける場合が多い。この結晶粒間腐食はその強度に大きく影響し、機械的強度が低下する。この形の

第 1 表 供 試 材 の 組 成
(供試材は代表的な組成を示す)

試番	組 成 (%)						合 金 名
	Te	Sn	Bi	Cu	As	Sb	
0	—	—	—	—	—	—	純 鉛
7	0.069	—	—	—	—	—	Pb-Te
15	0.064	—	—	0.065	—	—	} Pb-Te-Cu 系合金
16	0.067	0.08	—	0.065	—	—	
17	0.062	0.08	0.098	—	0.17	—	Tellurium Lead Alloy
18	—	0.12	0.072	—	0.18	—	F-3 合金
19	—	2.45	—	—	—	—	Pb-Sn
20	—	—	—	0.065	—	1.0	Pb-Sb-Cu
21	—	1.40	—	—	—	0.32	Pb-Sn-Sb

腐食は局部腐食とともに危険な腐食現象である。これは無機酸、アルカリおよび塩類などによって発生する場合が多く、また外力と腐食作用とが同時に加わった場合にはけしい結晶粒間腐食が発生する。このように鉛の腐食は腐食液の種類、濃度および鉛中に含まれる成分、または不純物、外力の大きさにより影響する。

3. 試料作成法および分析結果

実験に使用した試験片は鋳造した材料⁽¹⁰⁾(20×50×150mm)を常温において2mm厚に加工し、150°C×2hの焼鈍により加工ひずみを除去した後、20×13mmの形に切断、上部に1mm位の穴をあけ下部に試料番号を印した。

試験片の前処理は試料をベンジンで洗浄し、つぎに酢酸-10%過酸化水素水で軽く表面の汚物を除去したのち、水洗、さらに乾燥を行ってから試験前の重量を測定した。

腐食液は1%硝酸、1%塩酸、1%乳酸、4%酒石酸、1%硫酸、1%アンモニア水、5%腐塩水、1%カ性ソーダ、1%炭酸ソーダ、飽和炭酸カルシウムおよび1%硫酸ナトリウムの各種溶液を使用した。なお腐食試験に使用した水溶液は濃度変化を避けるため7日ごとに交換した。

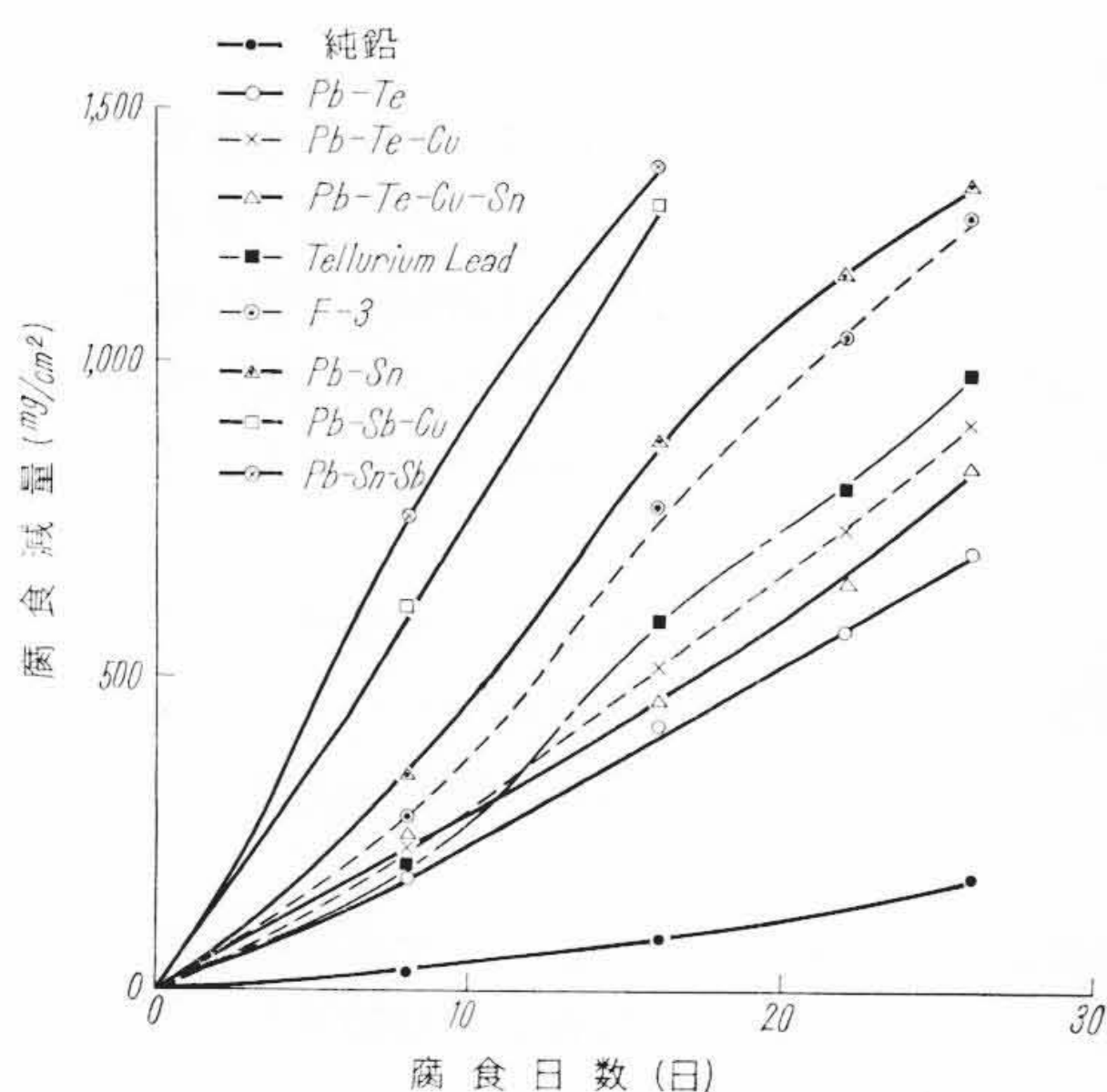
第1表に使用した鉛被用合金の分析結果を示す。

4. 酸性溶液に対する耐食性

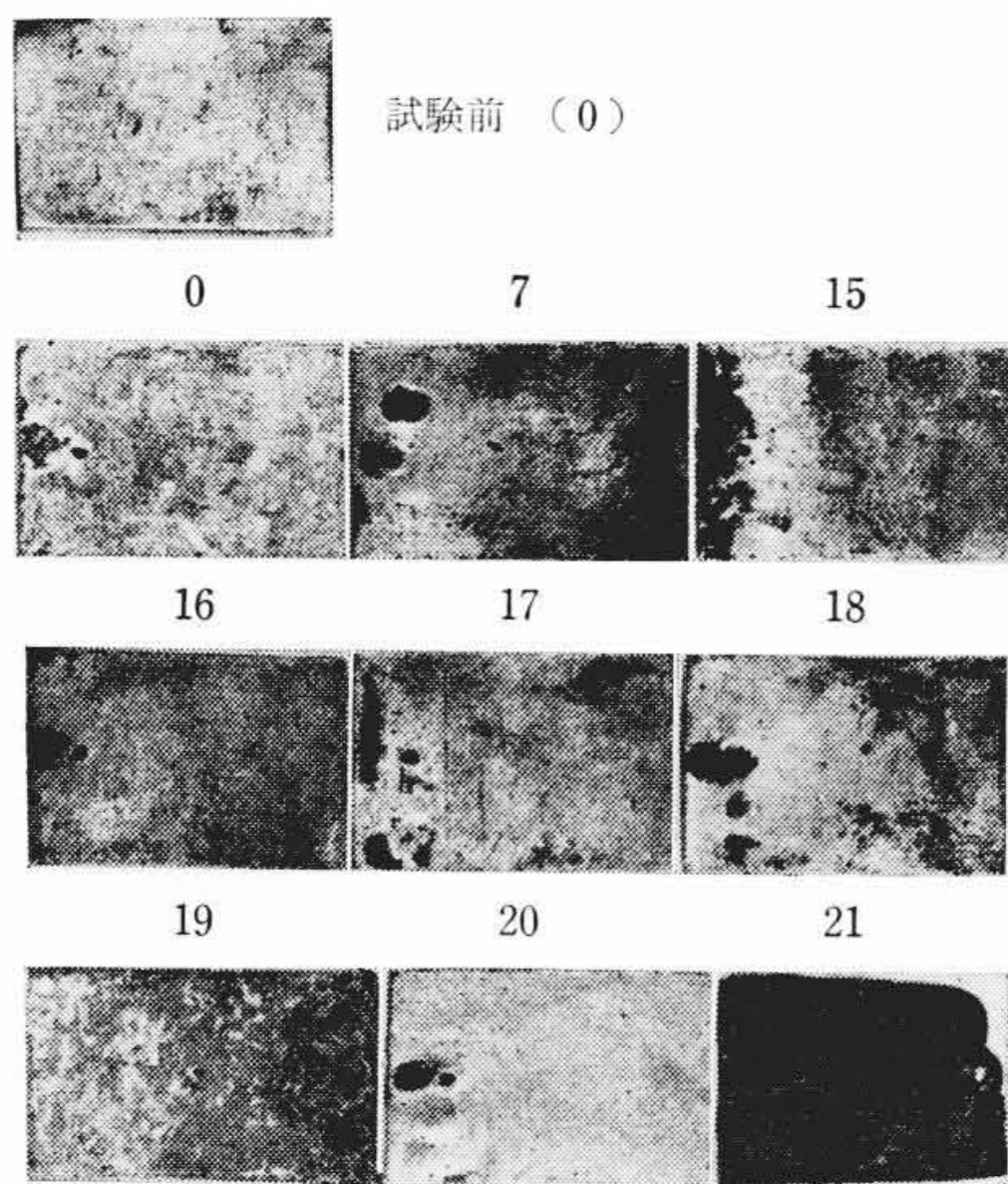
4.1 1%硝酸溶液浸漬試験

第1図に1%硝酸溶液中における各合金の実験結果を示す。この図で明らかなおと26日間の腐食日数においては純鉛が最も良好な結果を示している。なおPb-Sn-Sb合金(試番21)、(以後は21と明記する)およびPb-Sb-Cu(20)は16日間で試験片の記号が不明になる程度の腐食状態を示している。

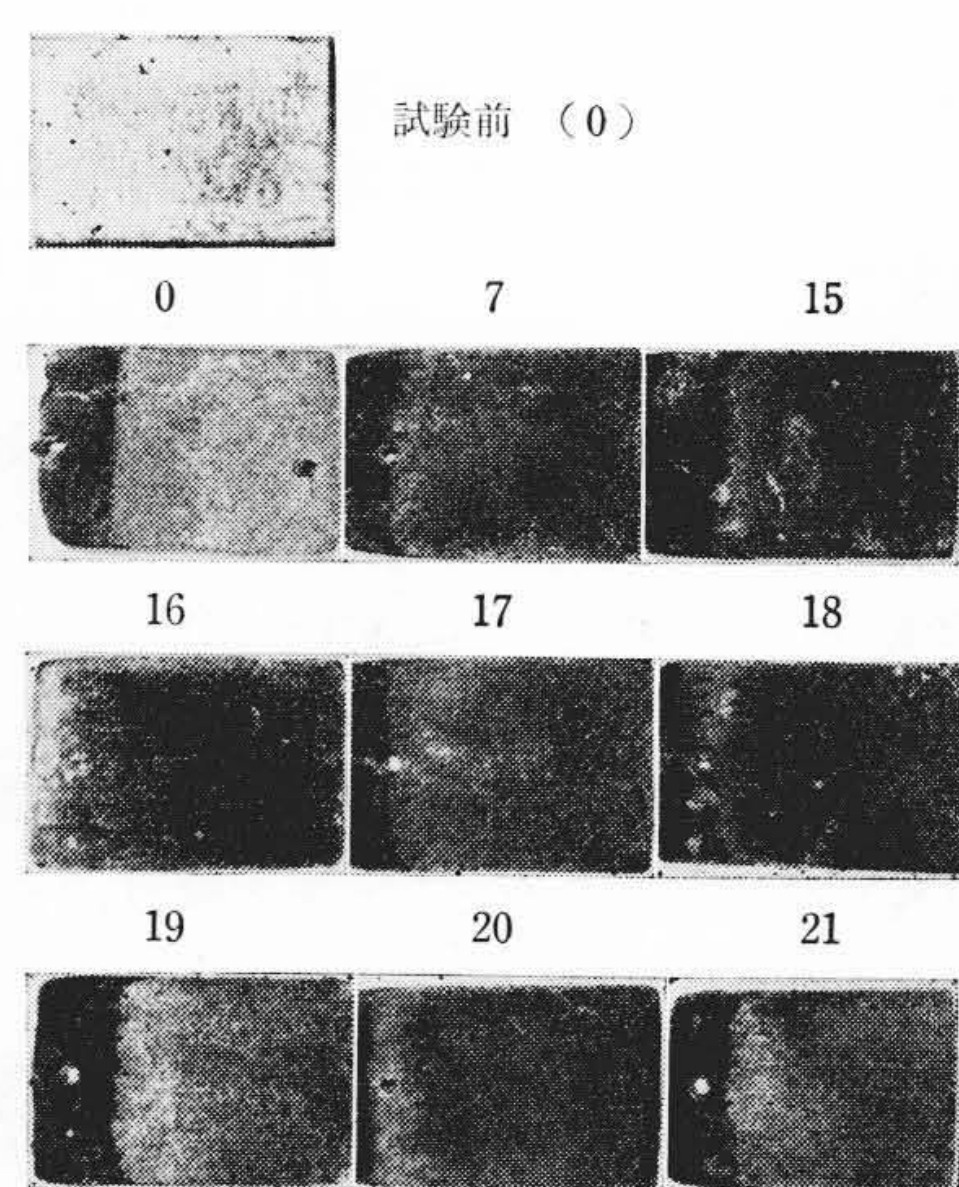
次に腐食減量の多いのはPb-Sn(19)およびF-3(18)であり、



第 1 図 腐食日数と腐食減量との関係
(1%硝酸溶液)



第 2 図 1%硝酸溶液中における
腐食外観(試験期間: 10日)



第 4 図 1%塩酸溶液中における
腐食外観(試験期間: 300日)

„Tellurium Lead”(17), Pb-Te-Cu(16), Pb-Te(7)の順に耐食性が良好となっている。この点からPbにSnおよびSbを添加した合金は1%硝酸溶液に対しては耐食性が低下することが明らかである。

この点については榛葉氏⁽⁵⁾、相沢氏⁽⁶⁾らは硝酸溶液に対してはSb, AsおよびSnは腐食減量を増し、ことにSbが著しいと述べている。さらにAsは約1%までは急に増加しそれ以上はあまり影響はないと述べている。

一般に時効性をもっている合金、すなわち硬化した合金は腐食量が増加すると述べており、Pb-Sb系合金はその最も代表的な合金である。

第2図に10日後の腐食状況を示す。腐食形式をみるとPb-Sn-Sb(21)が全面腐食がはげしく、Pb-Sn(19)、F-3(18)は局部腐食(孔食)が表われている。Pb-Sb-Cu(20)は表面はきれいであるが全面腐食を起している。

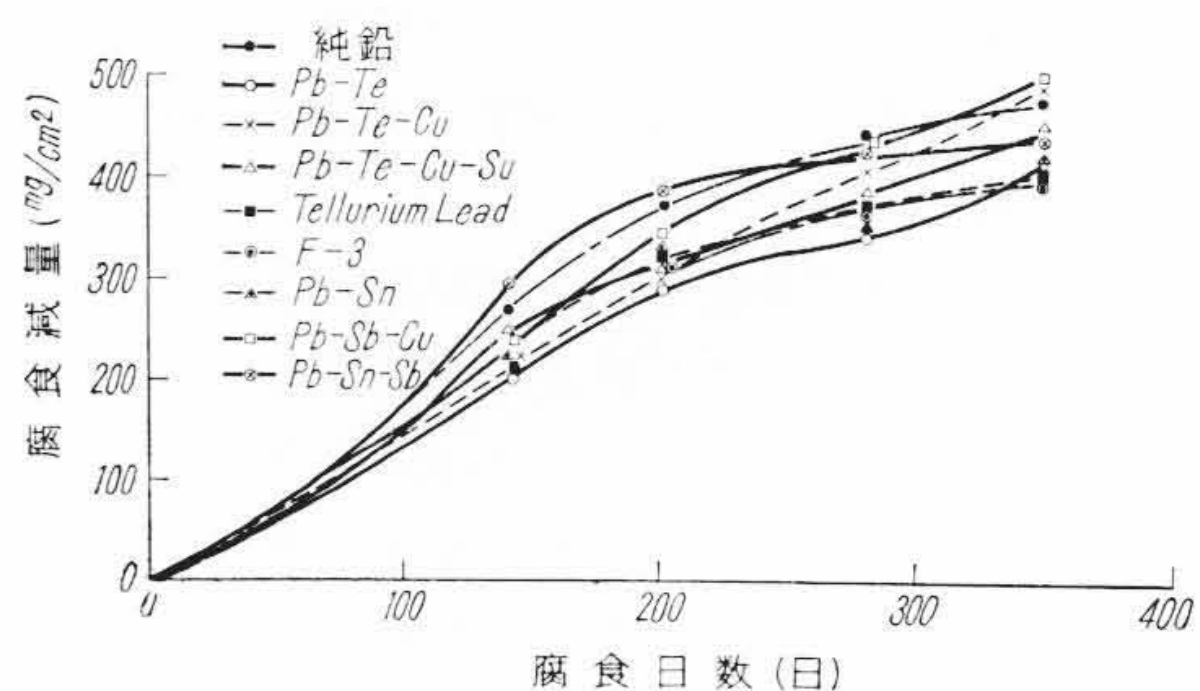
4.2 1%塩酸溶液浸漬試験

第3図に浸漬日数350日間の腐食減量を示す。また第4図には300日後の表面状態を示す。

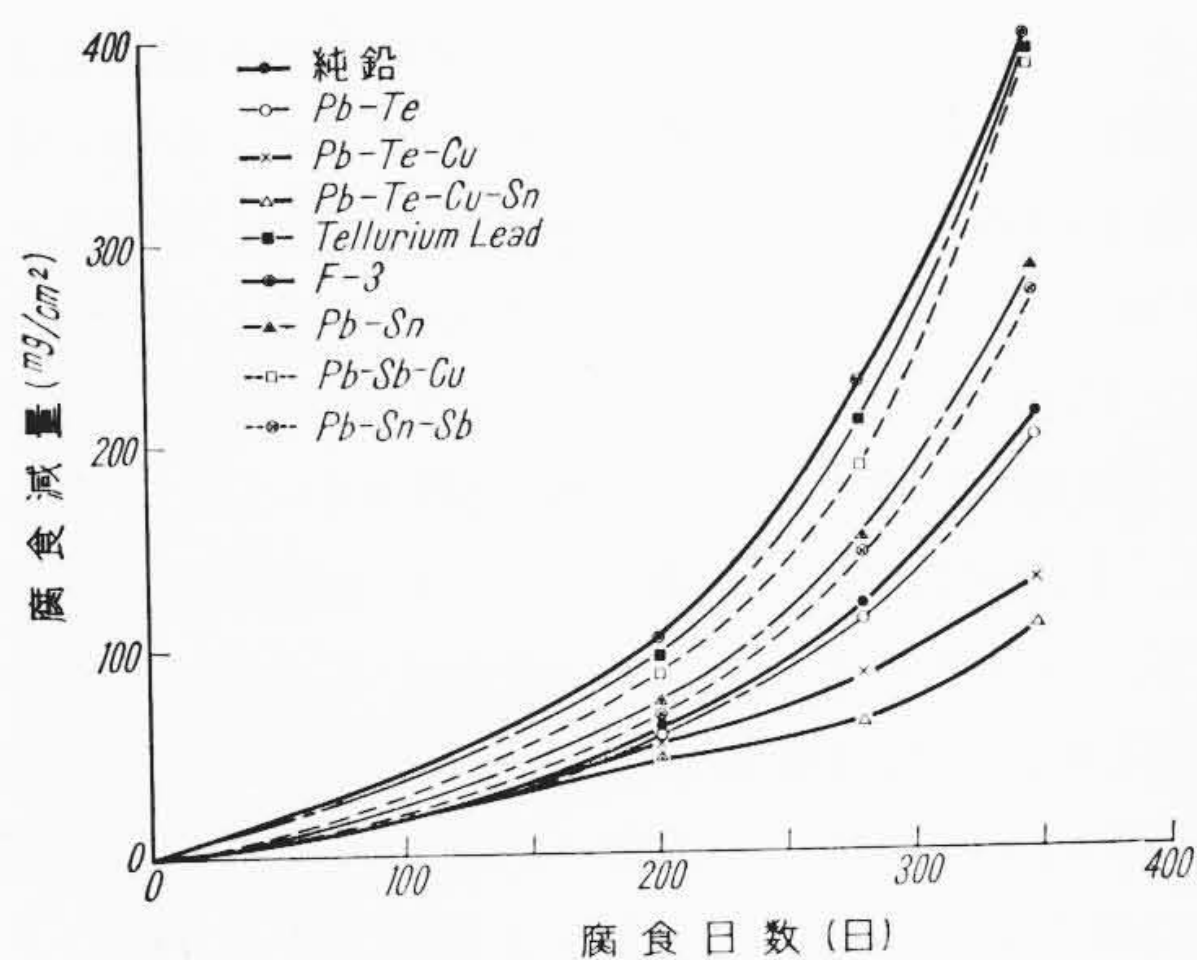
第3図で明らかなように試験試料の差はほとんど見られず、わずかにPb-Sb-Cu(20)、Pb-Te-Cu(15)および純鉛(0)がやや劣る程度であり、1%塩酸溶液中において各種合金の腐食減量の差はほとんどないものと考えられる。第4図の各種試験片の外観状況にみられるとおり穿孔的な腐食状態を示さず、表面全体が浸食されているような形を示している。また腐食液中に黒色の腐食生成物の沈澱がきわめて多く発生している。合金別にみると純鉛(0)およびPb-Sn-Sb(21)が特に侵されており、他の合金はだいたい同程度の状態を示している。

4.3 1%硫酸溶液浸漬試験

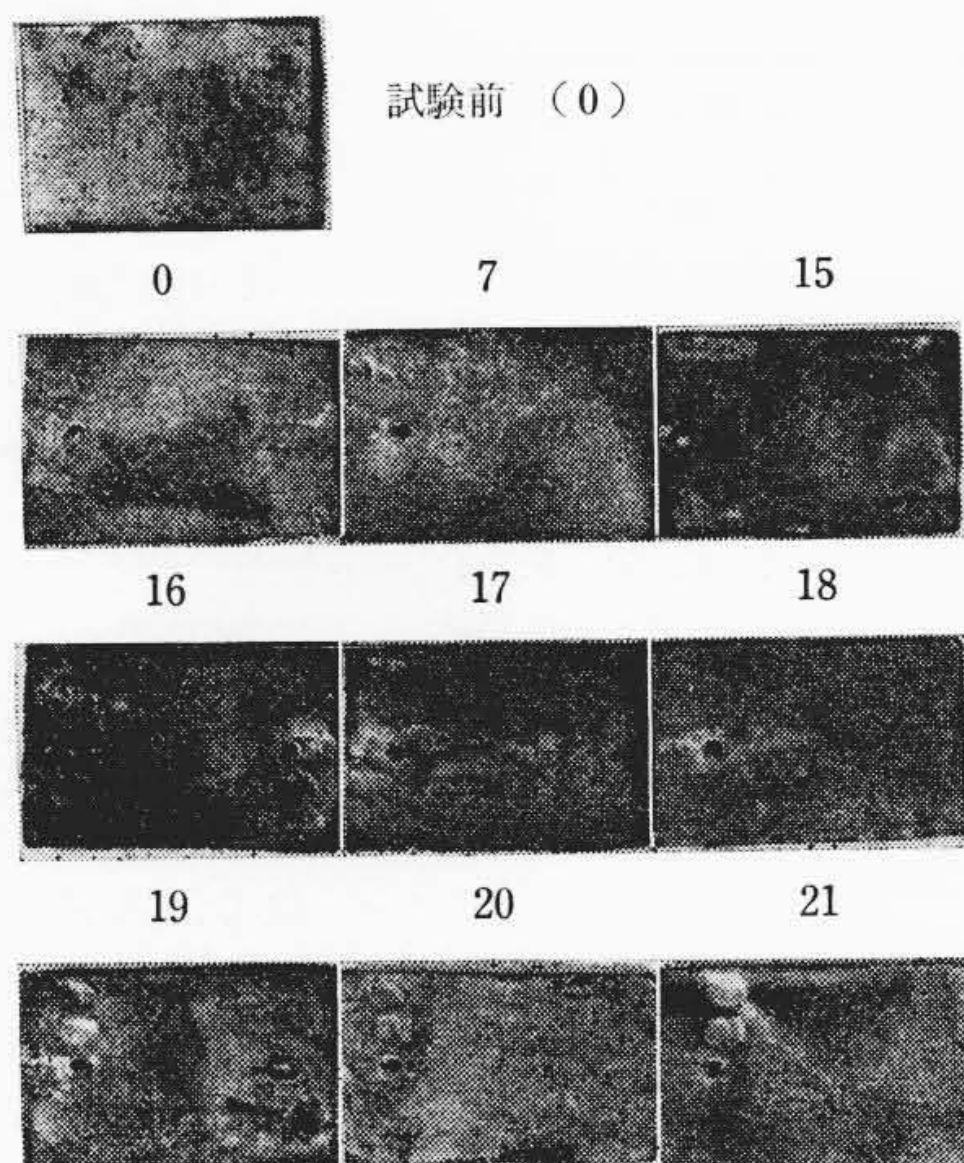
1%硫酸溶液においては試験片のいずれも浸食の度合は非常に少なく、また外観状態もほとんど変化はない。



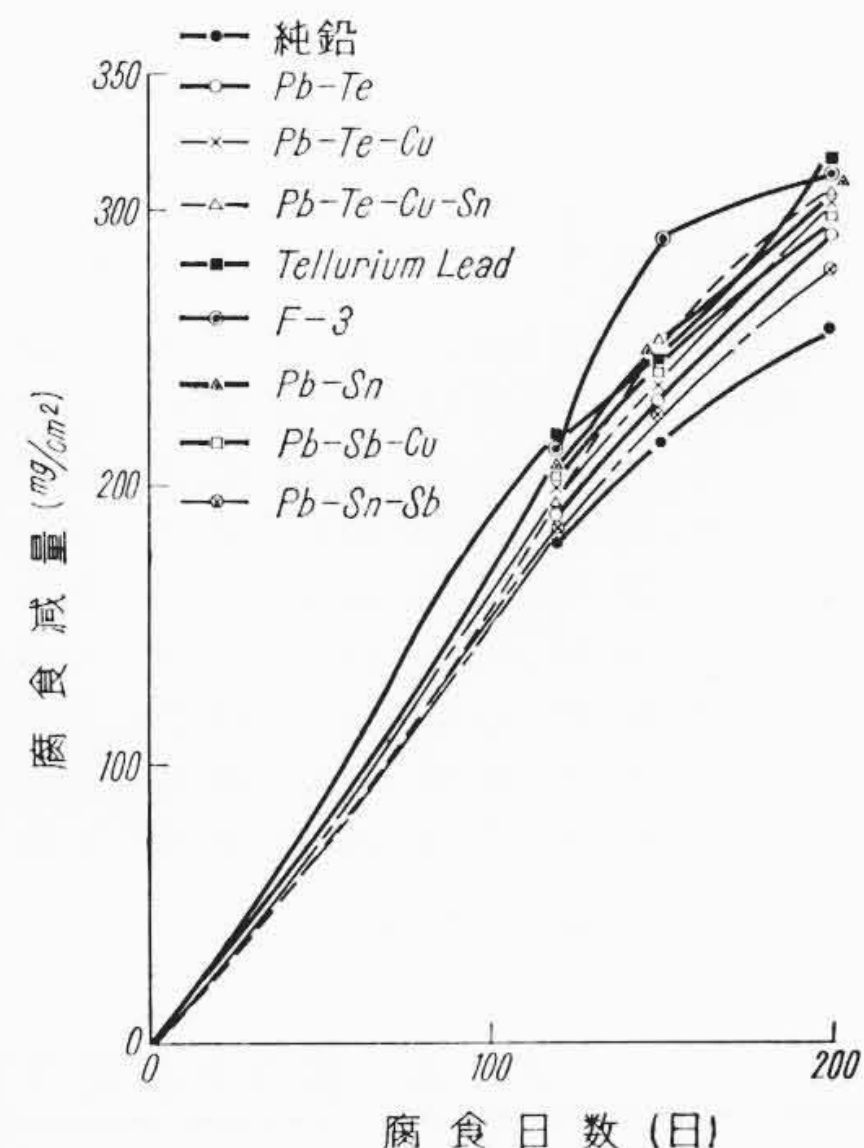
第 3 図 腐食日数と腐食減量との関係 (1%塩酸)



第5図 腐食日数と腐食減量との関係
(1%炭酸ソーダ)



第6図 1%炭酸ソーダ溶液中における
腐食外観 (試験期間: 300日)



第7図 腐食日数と腐食減量との関係
(1%苛性ソーダ)

5. 塩基性溶液に対する耐食性

5.1 1%炭酸ソーダ溶液浸漬試験

第5図には1%炭酸ソーダ溶液中350日間の腐食減量を示し、第6図にその300日後の外観を示す。

腐食減量は第5図に示すとおり、F-3(18)、Tellurium Lead(17)、Pb-Sb-Cu(20)合金などが350日間で400 mg/cm²、Pb-Sn(19)およびPb-Sn-Sb(21)が300 mg/cm²の減量を示し、次に純鉛(0)およびPb-Te(7)が200 mg/cm²の減量であり、最も良好な合金はPb-Te-Cu系合金であった。この結果からも1%硝酸と同じようにSb、Asを含有している合金は1%炭酸ソーダにおいてもやや耐食性が低下することがわかる。

次に第6図は300日後の腐食状況であるが、試験片全体にわたり穿孔性の腐食を起しており、表面の凹凸がはげしく、炭酸ソーダ(Na₂CO₃)により侵される形が明らかになった。

腐食の最もはげしいものはF-3(18)、Pb-Sb-Cu(20)などであり、だいたい腐食減量の実験結果通りであるが、減量の少なかったPb-Te-Cu-Sn(16)合金の表面の浸食が著しく表われている。これはPb-Te-Cu合金(15)があまり侵されていない点から考えて、Pb-Te-Cu合金にSnが添加されているために起った現象と考えられる。

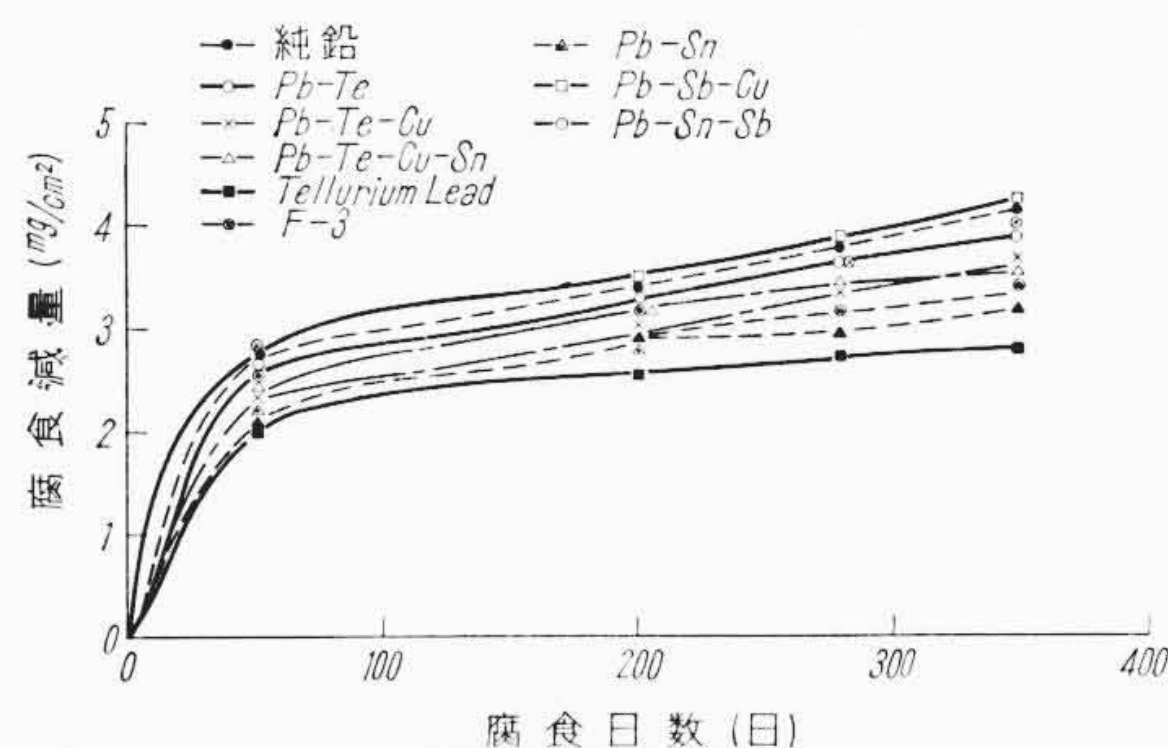
5.2 5%食塩水および飽和水酸化カルシウム浸漬試験

5%食塩水による腐食外観は試料表面に著しい塩化物の生成があり、Pb-Sn(19)およびPb-Sn-Sb(21)が特にはげしく侵されている。また飽和水酸化カルシウム溶液においては浸食の割合は少なく、局部的に浸食を受けている傾向を示している。また水酸化カルシウム溶液中の腐食試験によれば⁽⁵⁾、鉛は水酸化カルシウム溶液に侵されやすく、その濃度および温度の上昇とともに腐食量が増加すると述べている。このためコンクリートより浸出する水酸化カルシウム(Ca(OH)₂)による腐食事故となる場合があるので、コンクリートに鉛が接触する場合は水洗することが必要である。

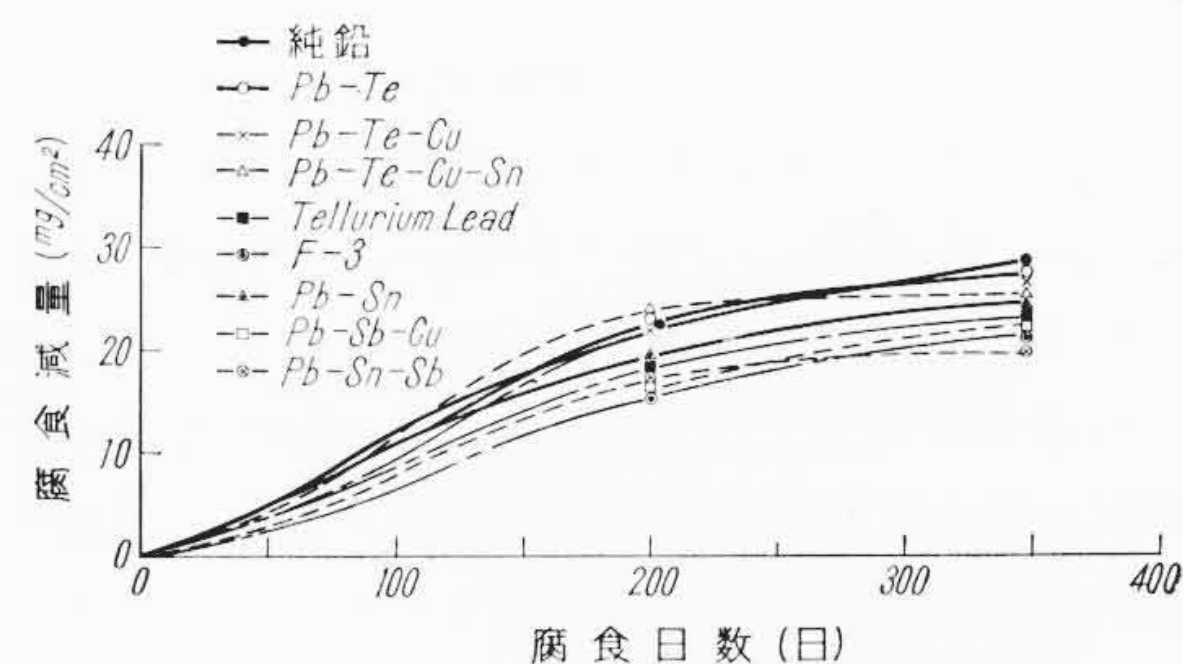
6. アルカリ性溶液および有機酸に対する耐食性

6.1 1%カ性ソーダ浸漬試験

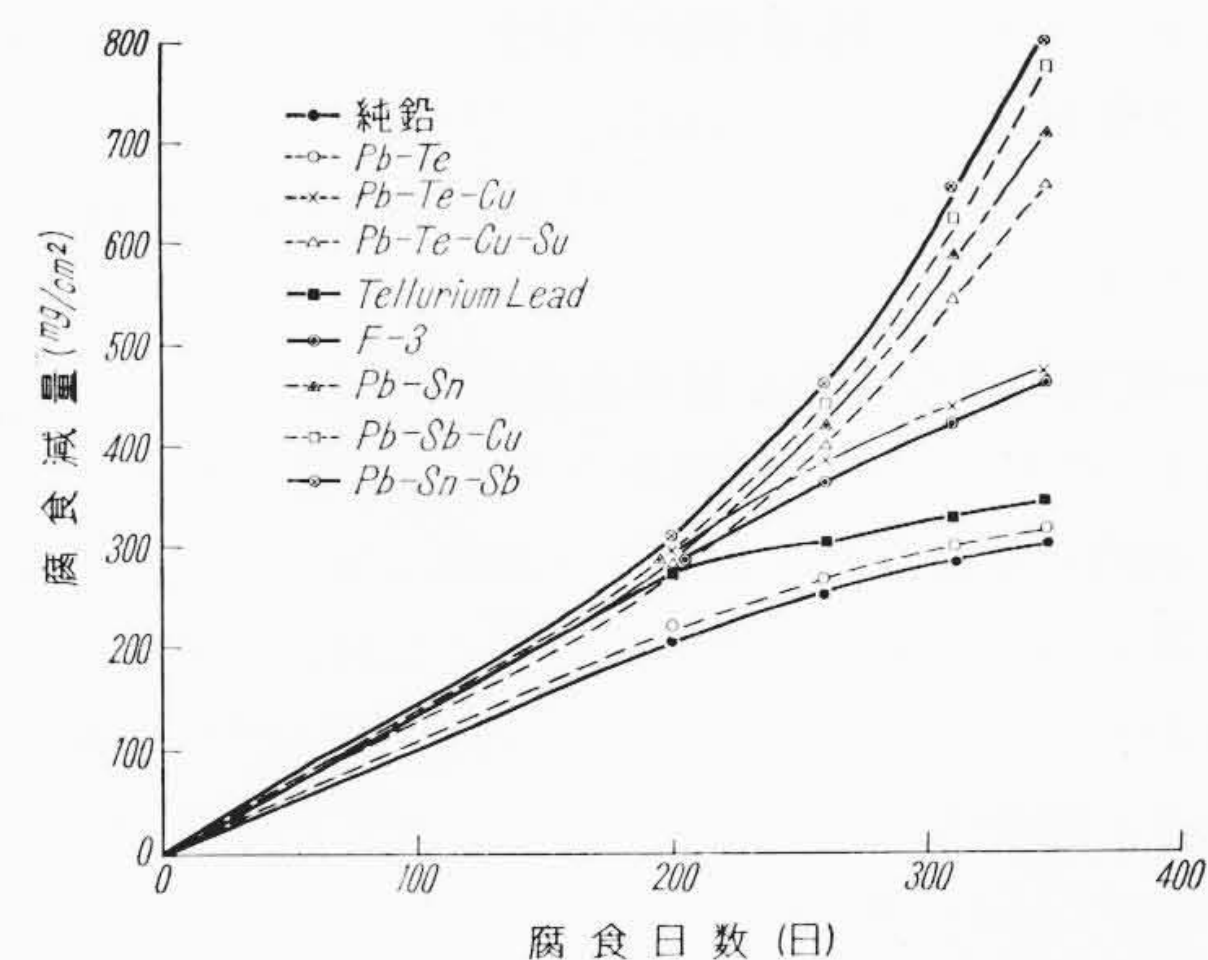
第7図は1%カ性ソーダ溶液中における200日間の腐食減量を示す。この図で明らかとなっており純鉛(0)が最も良い結果を示しており、“Tellurium Lead”(17)、F-3(18)およびPb-Te-Cu(16)合金などはだいたい同程度の傾向を示している。また200日の腐食状態であるが、表面は白色の被膜におおわれており、細い穿孔性の腐食孔が多く表われている。また合金別に見るとF-3(18)およびPb-Sn(19)が表面の浸食が目だつ程度であり、外観状態はほとんど変化は



第8図 腐食日数と腐食減量との関係
(1%アンモニア)



第9図 腐食日数と腐食減量との関係
(4%酒石酸)



第10図 腐食日数と腐食減量との関係
(1%乳酸)

見られない。

6.2 1%アンモニアおよび4%酒石酸溶液浸漬試験

第8、9図はそれぞれ1%アンモニアおよび4%酒石酸溶液による試験結果を示す。両図の結果より明らかとなっており各合金の腐食に

第 2 表 30 日 当 り の 腐 食 減 量

試 番	腐 食 減 量 (mg/cm ² /30 day)										
	1 % 硝 酸	1 % 乳 酸	1 % カ 性 ソー ダ	1 % 炭 酸 ソー ダ	1 % 塩 酸	4 % 酒 石 酸	5 % 食 塩 水	1 % ア ン モ ニ ア	飽和炭 酸カル シウム	1 % 硫 酸 ナト リウム	1 % 硫 酸
0	212.0	26.25	39.0	26.70	7.28	2.41	0.763	0.361	0.342	0.283	0.268
7	785.0	26.70	43.15	17.70	36.10	2.21	0.902	0.249	0.354	0.189	0.245
15	1,035.0	40.70	45.55	11.15	42.30	3.15	0.952	0.188	0.382	0.249	0.263
16	973.0	56.44	46.60	10.05	34.30	2.20	0.781	0.275	0.249	0.283	0.380
17	1,134.0	29.85	47.05	33.40	36.05	2.03	0.429	0.166	0.411	0.289	0.344
18	1,398.0	40.10	47.05	33.80	35.90	1.85	0.875	0.244	0.423	0.190	0.259
19	1,605.0	61.40	45.50	24.20	44.72	2.16	0.927	0.289	0.364	0.171	0.356
20	* 155.5	66.70	45.65	33.50	42.75	1.94	1.245	0.369	0.397	0.197	0.334
21	* 311.0	68.00	47.94	33.80	39.00	1.82	1.063	0.275	0.464	0.154	0.379

* (mg/cm²/day)

第 3 表 腐 食 水 溶 液 の pH 変 化 状 況

腐 食 水 溶 液	経 過 日 数 (日)			
	0	2	5	7
1 % 塩 酸	0.69	0.59	0.58	0.42
1 % 硫 酸	0.88	0.77	0.64	0.50
1 % 硝 酸	1.01	0.82	1.01	0.43
4 % 酒 石 酸	1.90	1.90	1.74	2.21
1 % 乳 酸	2.10	2.01	1.92	1.96
1 % 硫酸ナトリウム	7.60	7.81	7.03	6.91
飽和炭酸カルシウム	8.01	7.90	8.06	8.09
5 % 食 塩 水	8.43	8.10	7.91	7.91
1 % アンモニア水	11.25	8.40	7.68	6.70
1 % 炭酸ソーダ	11.35	10.60	10.38	10.08
1 % カ性ソーダ	13.21	12.80	11.49	10.40

よる重量減の差は見られず、ほとんど浸食を受けていない。このことは腐食外観より明らかであり、表面の腐食はなく黒色の被膜が生成している。

6.3 1% 乳 酸

第 10 図 に その 結 果 を 示 す。この結果からも明らかなとおり、Pb-Sn-Sb(21)、Pb-Sb-Cu(20) および Pb-Sn(19) が劣っており、Pb-Te-Cu(15)、F-3(18) および “Tellurium Lead”(17) などは前記合金よりやや良好な結果を示している。なおこの図で明らかなように、浸漬日数 200 日までは Pb-Te および純鉛を除いてはだいたい一定の減量を示しており、それ以後急激に腐食が進行し、それに従い各合金の腐食に対する抵抗が明らかな傾向を示している。

7. 鉛被用鉛および鉛合金の各種溶液に対する耐食性の比較

各種酸性、アルカリ性水溶液に対する種々の鉛被用合金についての個々の実験結果については前に述べたとおりであるが、これを実験期間を一定にした場合の総合的な耐腐性を比較検討してみると次のようになる。

7.1 一定期間内の各種鉛被用合金の耐食性

第 2 表 に 30 日間 の 単 位 面 積 当 り の 腐 食 減 量 を 示 す。この結果からも 1 % 硝酸水溶液における減量が非帯に多く、次に 1 % カ性ソーダ、1 % 乳酸および 1 % 塩酸水溶液による腐食の多いことが明らかで、われわれが検討中である Pb-Te-Cu 合金は⁽¹³⁾ 前記 2 合金より良好である。鉛被用合金として認められている F-3⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾ および “Tellurium Lead”⁽¹⁶⁾ 合金と比較してみると、だいたい同程度の場合も多いが、全般的にみてやや良好であることが明らかになった。

7.2 腐食水溶液の濃度変化およびその影響

第 3 表 に 使 用 し た 水 溶 液 の pH 変 化 状 況 を 示 す。

この表より明らかなとおり経過日数が増加するに従い、その pH

も変化している。そのために腐食浸漬期間中一定の濃度を保てるように 7 日ごとに試験水溶液を交換し、濃度変化をなるべく少なくするようにした。各種水溶液中における鉛の溶解量と pH との関係については腐食日数 30 日間の報告⁽¹⁷⁾ があり、その結果によれば水溶液の pH が 6 以下と 10 以上が危険とされている。今回の実験の pH と比較検討すると、腐食のはげしい 1 % 硝酸 (pH 0.4~1.0)、1 % 塩酸 (pH 0.4~0.7)、1 % 炭酸ソーダ (pH 7.9~13.2) 水溶液などは鉛の耐食性を著しく低下させる溶液であることがわかる。また 1 % アンモニア (pH 6.7~11.0)、5 % 食塩水 (pH 7.9~8.4) および飽和炭酸カルシウム (pH 8.0) などではあまり腐食されない。すなわち純鉛および各種合金は特殊な場合を除いて強酸および強アルカリ類などに腐食される。

7. 結 言

今回は実際の土壤に近ずけるため酸、塩、アルカリ類溶液 11 種類を作成し、それによる腐食減量および外観状態を究明した。その結果鉛被用各種合金の腐食特性および各水溶液による腐食状況の形式を判定する資料が得られた。なお今後は引続き腐食による組織および機械的諸性質の変化状況など検討する考えである。また地下土壤埋設試験および腐食の形式すなわち全面腐食、局部腐食および結晶粒間腐食などの問題について結論づけたい。

得られた結果を要約すると

- (1) 1 % 硝酸溶液ではほとんどの合金がはげしく腐食され、特に Pb-Sn-Sb および Pb-Sb-Cu 合金などが著しい。このことは Sn および Sb 添加の影響と考えられる。
- (2) 1 % カ性ソーダ、1 % 乳酸および 1 % 炭酸ソーダ溶液においても硝酸溶液と同じ傾向を示している。
- (3) 1 % アンモニア、1 % 硫酸および 1 % 硫酸ナトリウム溶液などでは腐食減量は非常に少なく、また外観状況からもほとんど腐食されていないことが明らかであった。
- (4) 各種溶液中における耐食性は純鉛が最も良好で、ついで Pb-Te 二元合金、Pb-Te-Cu 系合金および Pb-Te-As 系合金 (Tellurium Lead)、Pb-As 系合金 (F-3 合金) などが比較的良好である。また Pb-Sn および Pb-Sn-Sb 系合金は耐食性が良くない。

終りに臨み本研究を行なうにあたりご指導、ご激励をいただいた日立電線株式会社電線工場久本、山本、山路各博士、川西主任および種々実験上ご援助をいただいた関係各位に厚くお礼申しあげる次第である。

参 考 文 献

(1) 山口、草間：通研月報 6, (3), 199 (1953)
(2) 山口、草間：通研月報 6, (4), 23 (1953)
(3) 江副、鈴木：電気学会誌 76, 609 (1956)
(4) T. J. Maitland：Corrosion, 6, 1 (1951)
(5) 榛葉：電気学会誌 55, 379 (昭 10)
(6) 相沢、長内：電信電話学会誌 (122) 459 (昭 8)
(7) 平間、渡辺：日本金属学会誌 22, 161 (昭 33-4)
(8) 平間、渡辺：日本金属学会誌 22, 345 (昭 33-7)
(9) 東野、田中、村松：電気 3 学会連合大会論文集 213 (昭 30-4)
(10) 山路、大内：日立評論 40, 3 (昭 33-3)
(11) 岩佐：電試研報 419 号
(12) 門田、富田、台木：陰極腐食の研究 3, 41 (1951)
(13) 山路、大内：日立評論 42, 3 (昭 35-3)
(14) L. F. Hickernell, C. J. Snyder：A. I. E. E., 65, 563 (1946)
(15) L. F. Hickernell, A. A. Jones：A. I. E. E., 70, 1273 (1951)
(16) J. F. Eckell：A. I. E. E., 67, 294 (1954)
(17) 腐食防止委員会編：金属防食技術総覧 下巻 517