

ケーブル被覆用Pb-Cu-Te系合金の諸特性

Characteristics of Pb-Cu-Te Alloy for Cable Sheathing

石 上 祐 治* 山 路 賢 吉**
Yûji Ishigami Kenkichi Yamaji

大 内 敬 次* 松 山 圭 宏*
Keiji Ôuchi Yoshihiro Matsuyama

要 旨

従来使用されてきた内圧形のケーブル被覆用鉛合金に代わる新しい分散強化形の鉛合金として、Pb-Cu-Te系合金の基礎的研究を行なった。特に問題となる加熱による結晶粒成長阻止効果に及ぼすCuおよびTe分散相について検討した結果、Teのほうがその効果が大きいことが判明した。一方Cuの添加はPb-Te系の伸び特性の低下を補ない、さらに熱間変形抵抗を低下させる効果のあることも確認した。また連続被鉛機にて押し出した試料について加熱後の機械的諸特性について検討した。その結果ある限界量以上のTeおよびCuを含む押出材は、ケーブル製造時の熱履歴に相当する加熱によって機械的特性がほとんど変化しないことが明らかとなった。

1. 緒 言

現用鉛被合金を分類すると表1に示すように固溶体形合金と分散強化形合金に大別できる。現在までの使用状況からみると内圧タイプのケーブルに適用されてきた合金は、ほとんど固溶体形合金に属している。その理由の一つは汎用連続被鉛機での押出性が良好なためである。しかしこの種の合金は一般に熱とかひずみがかわると容易に結晶粒が粗大化し、疲労特性やクリープ時の伸び特性が劣化するという欠点がある。その欠点を除くには合金元素としてPb中の固溶限の小さいいわゆる分散相として、結晶粒の成長を阻止する働きを示すものを選ばなければならない。ここでは数年前から共晶強化合金として種々な研究^{(1)~(6)}が行なわれ、そのすぐれた性質が一部に認められていたPb-Cu-Te系合金をとり上げ、分散強化という観点から基礎的な検討ならびに連続被鉛機による押出材について、加熱前後の機械的特性の変化について検討した。

2. Pb-Cu および Pb-Te 二元系合金の検討

2.1 Pb-Cu 系合金の概要

図1(a)はPb-Cu系状態図であるが、Pb中のCuの固溶度は低くJ. N. Greenwood氏らによれば290℃で0.005%程度といわれている。共晶温度は326℃で共晶組成は0.06% Cuである⁽⁷⁾。一方溶融鉛中のCuの溶解度も低く380℃で0.09%程度である。鑄造状態ではPb-Cuの共晶は結晶粒界に存在するが、押出材ではPbが押出直後に再結晶するので押出時のフローに沿って分布するCu粒子は結晶粒内に分散する形となる。したがって疲労特性、クリープ特性ともに改良されるが⁽⁸⁾⁽⁹⁾、最大の長所は結晶粒が加熱によって粗大化しがたいことである。もちろんそれらの特性は分散層の量と分布状況すなわち成分含有量と押出機の種類および押出条件に依存している。

2.2 Pb-Te 系合金の概要

図1(b)はPb-Te系の状態図であるが、これもPb-Cu系と同様にTeのPb中への固溶度は低く300℃で0.004%程度である⁽¹⁰⁾。また共晶温度は326.7℃で共晶組成は0.025% Teといわれている。この系のPb-Cu系と異なるところは、PbTeという融点の高いNaCl形の結晶系に属する安定な金属間化合物を作ることである。そしてこのPbTeが分散相の

表1 ケーブルシース用鉛合金の分類

種 類	合 金 元 素	合 金 名
固 溶 体 形 合 金*	Sn, Sb, Cd, Bi,	Alloy A, Alloy B, Alloy C Alloy D, Alloy E
分 散 強 化 形 合 金	Cu, Te, As	F-3 合金, Pb-Cu-Te 系合金 Gencalloy A, Tellurium Alloy

* 時効性のものを含む。

役割を果たしている。PbTeの比重は8.16で同じ重量比のCuおよびTeを添加した場合にはそれらの容量比はCu/PbTe=1/2.67となる。したがって同一重量比を添加した場合の分散相の量はPb-Te系のほうが多くなるため、特性の向上に寄与する程度の大きいことはある程度予測できる。Pb-Te系合金の機械的特性については種々報告されており⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾、Cuに比べるとPbの強化元素として果たす役割は大きく、疲労、クリープ特性を向上させる。耐振動疲労特性についてもPb-0.5~1.0% Sb合金に匹敵するといわれている。

2.3 結晶粒の成長阻止効果

ケーブルは被鉛後も幾たびか加熱される。すなわち真空被鉛を行なわない場合の二次乾燥工程、防食層としてネオプレンゴムを用いた場合の加硫工程、それから局部的ではあるがケーブル接続時の鉛工などである。その際に結晶粒が粗大化したり局部的に時効が促進されたりすることがクラック事故につながる例が散見された。したがって熱に対する安定性は鉛被材料にとって最も重要な要素であるので、次に示すような実験を行なった。

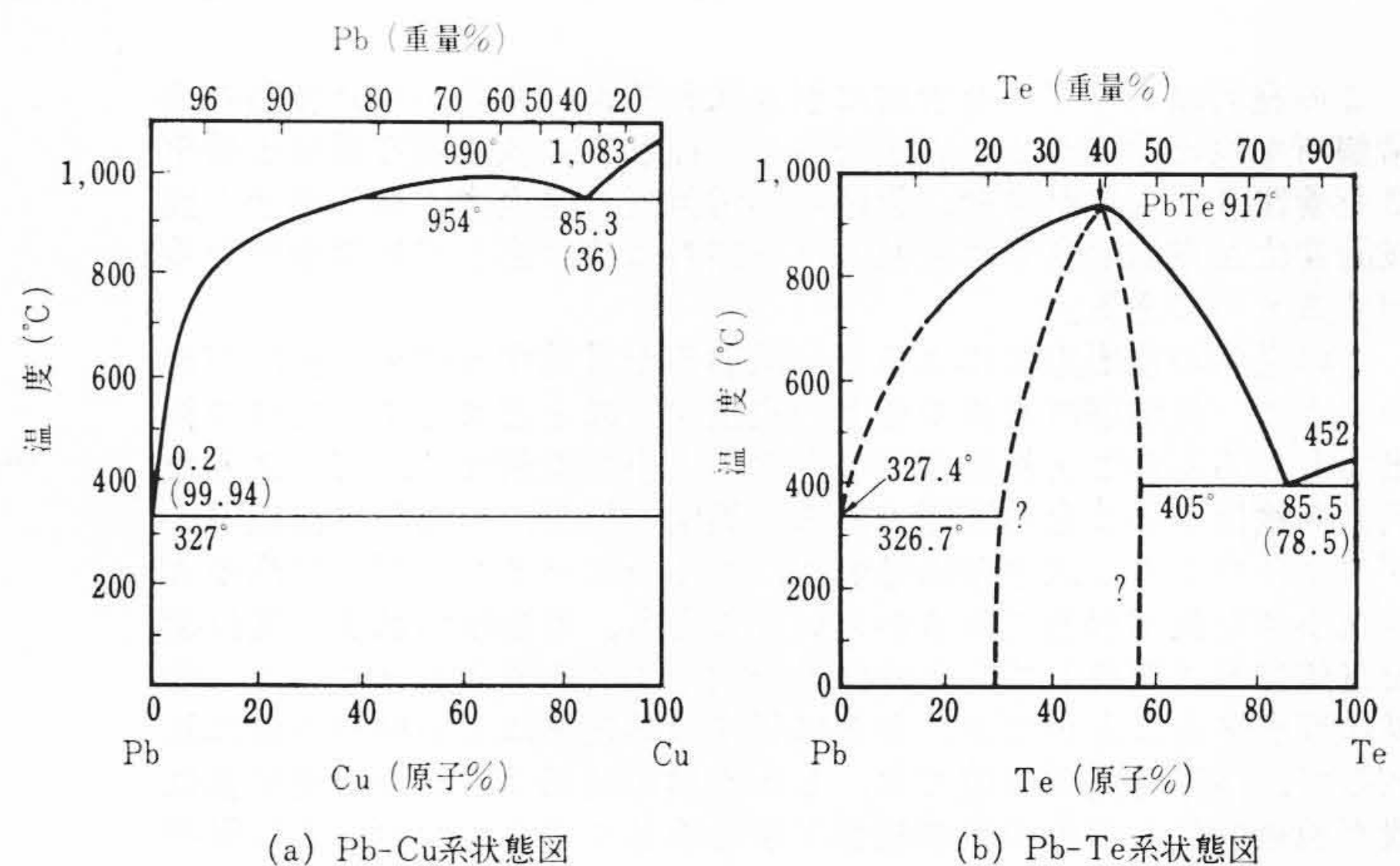


図1 Pb-Cu および Pb-Te 系状態図

* 日立電線株式会社日高工場

** 日立電線株式会社日高工場 工学博士

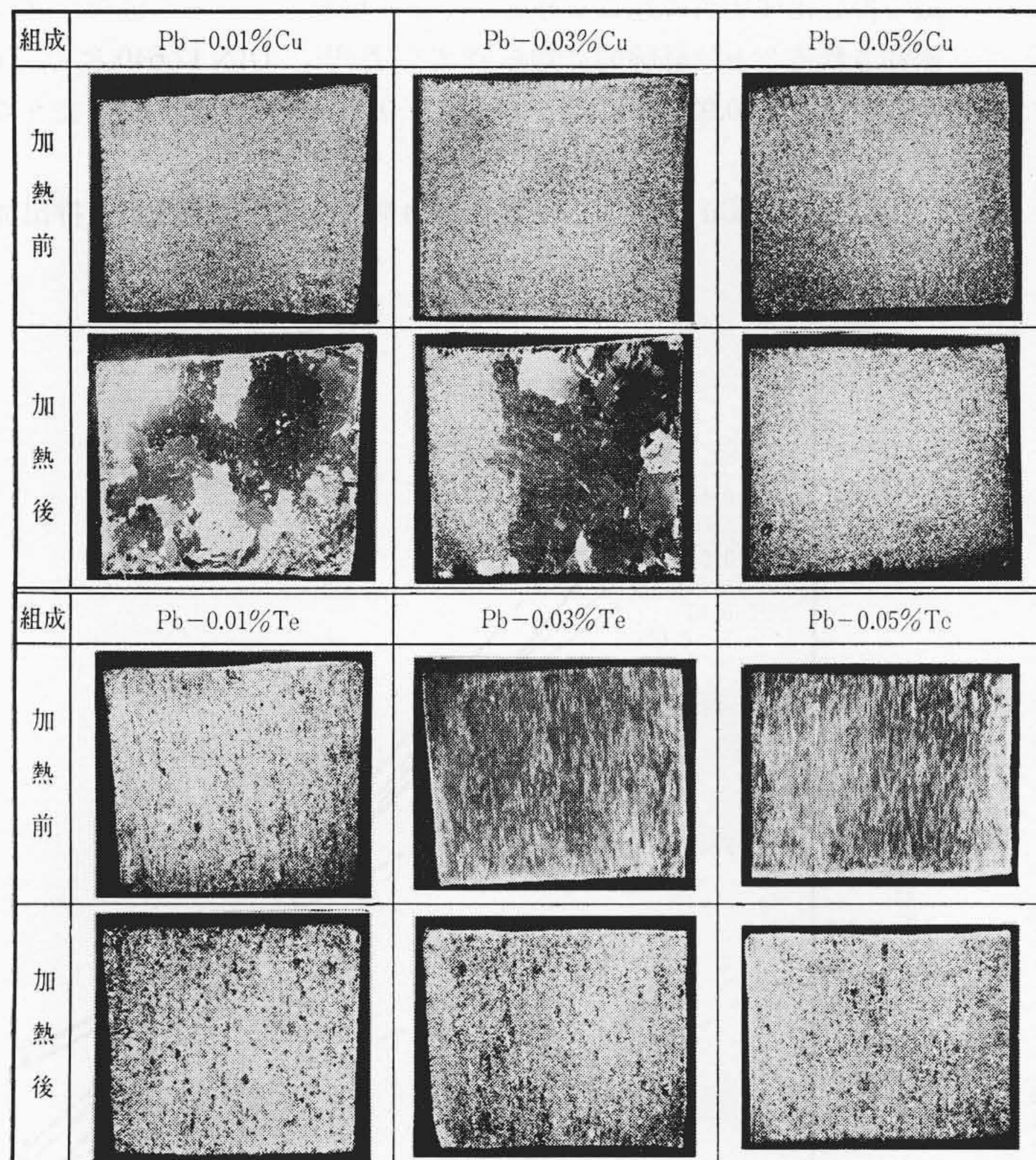


図2 Pb-Cu, Pb-Te 二元系合金圧延材の 250℃×1h 加熱前後のマクロ組織の変化 (×1)

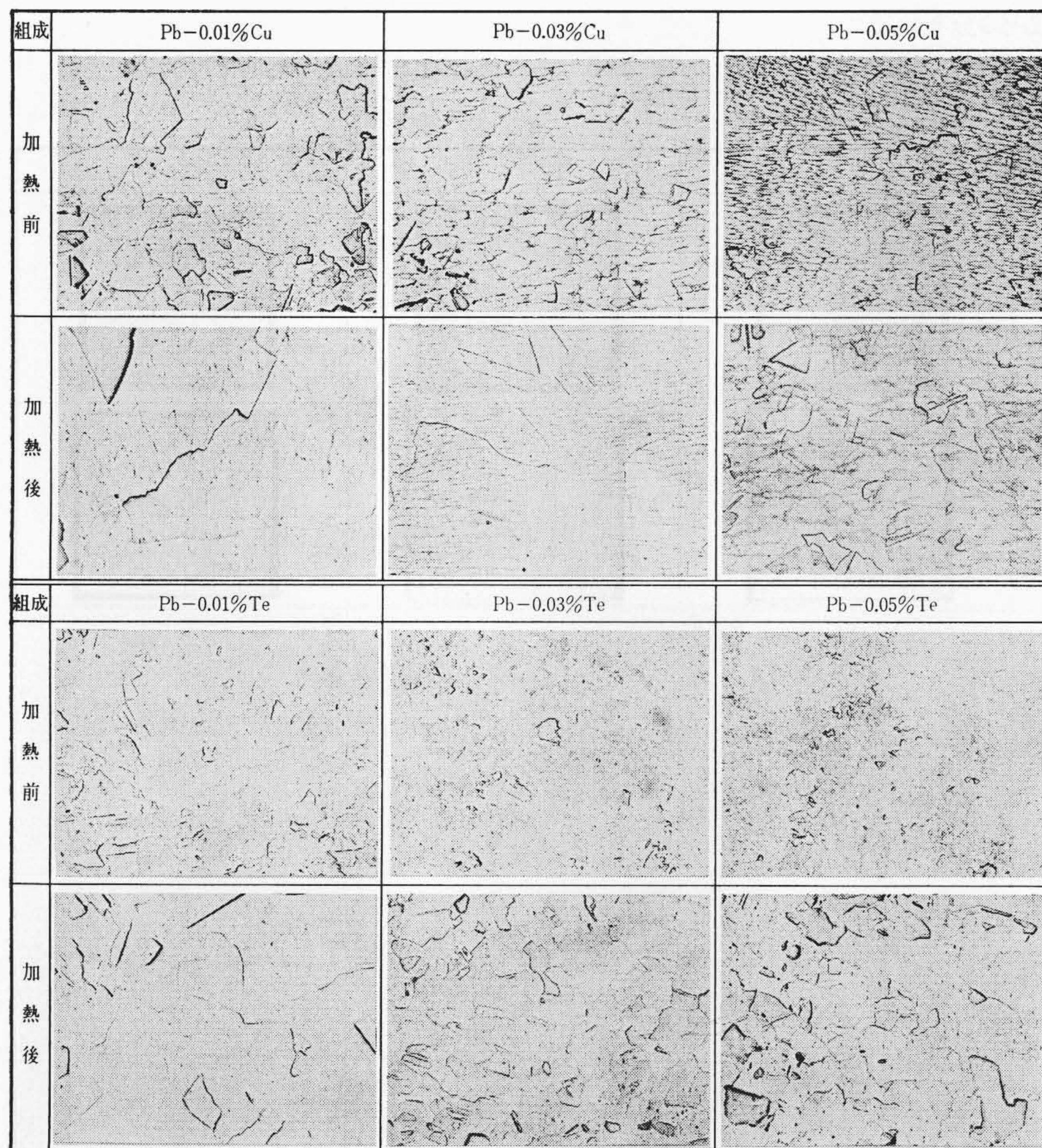


図3 Pb-Cu, Pb-Te 二元系合金圧延材の 250℃×1h 加熱前後のミクロ組織の変化 (×50)

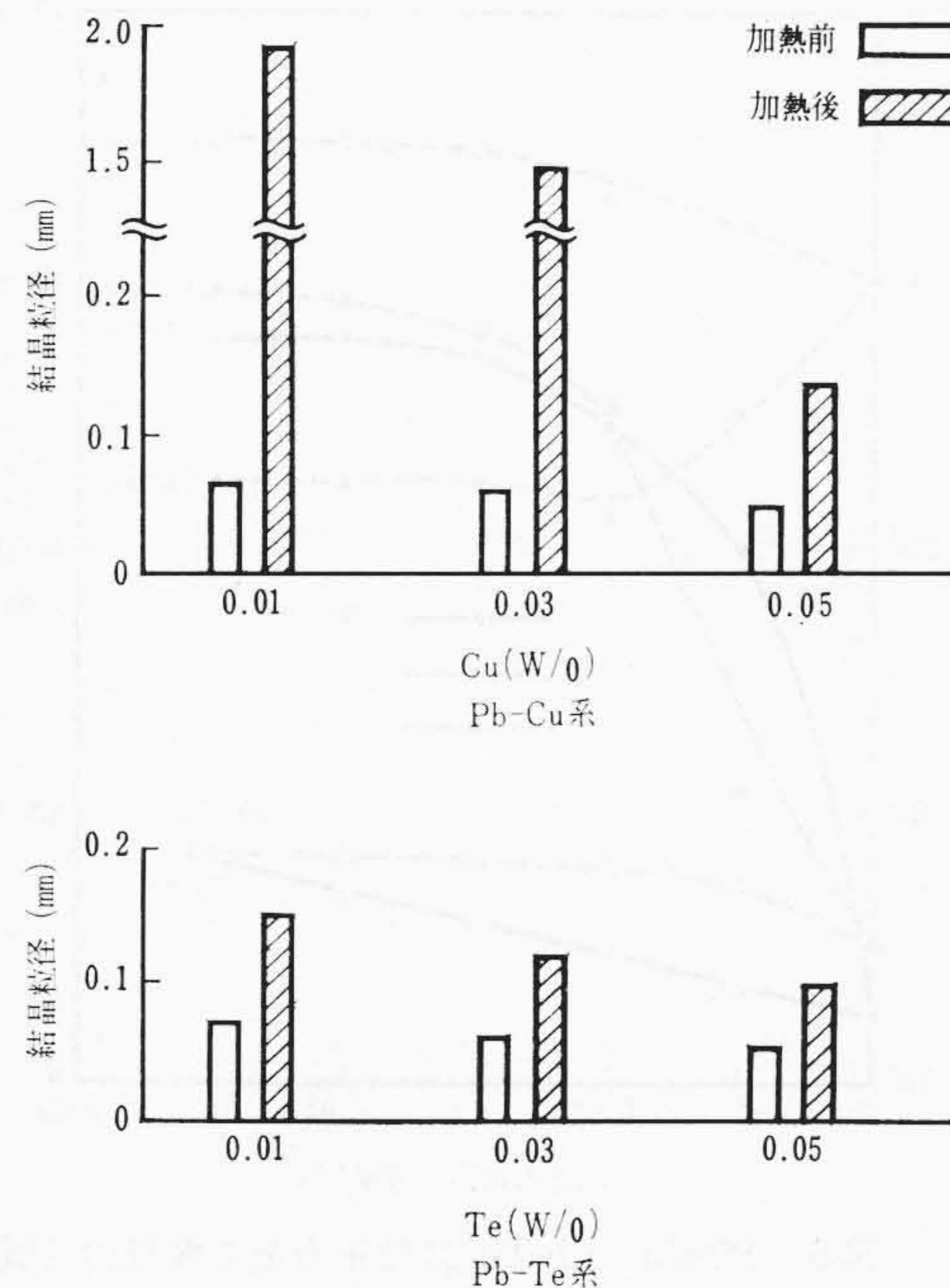


図4 Pb-Cu, Pb-Te 系合金圧延材の加熱による結晶粒の成長

2.3.1 実験方法

試料作成に用いた純鉛は日本標準規格第1種鉛に相当する純度 99.98% のもので一般にケーブル鉛被用に使されているものである。Cu および Te の添加に際してはできるだけ均一に分散する方法をとり、溶解には #20 黒鉛坩堝(るつぼ)を用いた。鑄造温度はすべて 450℃ とし 10×50×150 mm の冷えた金型で鑄造した。これは急冷凝固によって第2相の均一な分散を助ける目的である。鑄塊はそのまま常温で圧延加工され 2 mm の板材とされた。合金成分としてはそれぞれ 0.01, 0.03, 0.05% を選択した。これらの試験片については加工ひずみを除去するため常温で一週間放置した。そして加熱条件としてはやや過酷な 250℃×1h を採用した。

2.3.2 実験結果

図2には同一試料の加熱前後のマクロ組織を、図3にはミクロ組織を、また図4には比較法で測定した結晶粒度の変化状況を示した。

Pb-Cu 系については 0.01% Cu, 0.03% Cu とともに 250℃×1h の加熱によって結晶粒が粗大化する。平均結晶粒径で比較すれば 0.01% の場合、加熱前の 28 倍、0.03% で 25 倍になっている。しかし共晶組成に近づく 0.05% Cu になると共晶微細化の効果ならびに分散層の量が増すことにより結晶粒の粗大化はほとんど阻止されている。分散相の状況について観察すれば 0.01% Cu ではあまり明りょうでないが、加熱前の状況では第2相のほとんどが Cell boundary に存在し、これが圧延方向に伸ばされた形になっている。加熱すると 0.05% Cu の例で明りょうなようにこの分散相の幅が広くなり Cell の形がくずれてくる。これは再結晶の進行により分散相の分布状況が

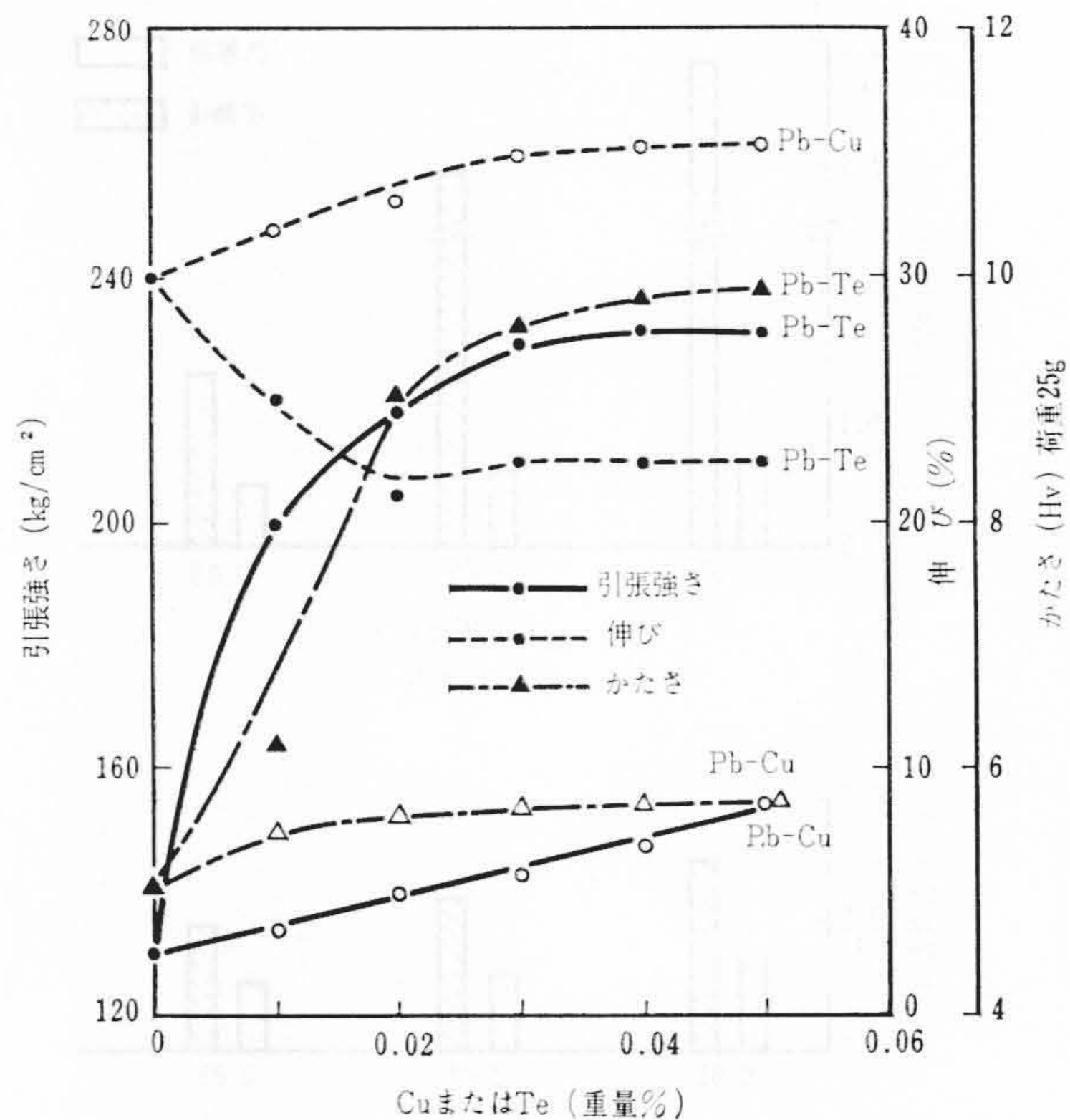


図5 Pb-Cu, Pb-Te 二元系合金の機械的性質

変化したことを意味する。

Pb-Te 系については 0.01% の含有量で結晶粒の成長はマクロ的にはほぼ阻止されているがミクロ的にはかなり進行している。0.03% および 0.05% Te については加熱前の常温放置では大部分加工組織が残っている。250℃×1h の加熱によって再結晶組織になるが、ほとんど粗大化していない。分散相の様相については Pb-Cu 系ほど明らかに cell の痕(こん)跡を残さず繊維組織状に圧延方向に長く連なっている。したがって結晶粒内の分布状況は Pb-Cu 系よりは均一である。

2.4 機械的性質

2.4.1 引張試験結果

前節に述べた方法で作成した試料を JIS 6号試験片の形に打ち抜き引張試験を行なった。その結果を示したのが図5である。なお引張速度は 10 mm/min, 標点距離は 100 mm である。

Pb に Te を添加していくと引張強さはかなり急激に増大し伸びは減少する。ただしこの傾向は Pb-0.025% 共晶付近からゆるやかになり、その後はほぼ一定になる。Pb-Cu 系については Cu 添加量の増大とともに引張強さ、伸びともに徐々に増加する。引張強さは 0.05% Cu までほぼ連続的に増していくが、伸びは 0.03% Cu でほぼ飽和する。この伸びが純鉛より増加する一つの理由は結晶粒の微細化によるものであろう。

2.4.2 か た さ

図5に示すように Pb-Te 系になると加工硬化の影響が残かなり硬化する。Pb-Cu 系についてはこのような傾向は認められない。両二元系ともにその傾向は引張強さの場合とよく似ている。

3. Pb-Cu-Te 三元系合金の検討

Pb-Te 系合金に Cu を添加すると連続被鉛

機で押し出す場合に起こる好ましくない現象、すなわち偏析などが緩和されることは経験的に知られていた⁽¹²⁾。DIN 17,640 には Te の最少含有量 0.035% に対して Cu を 0.03—0.05% 含ませるように規定している。

Pb-Te 系に Cu を添加した場合の効果はその外に高温での押出加

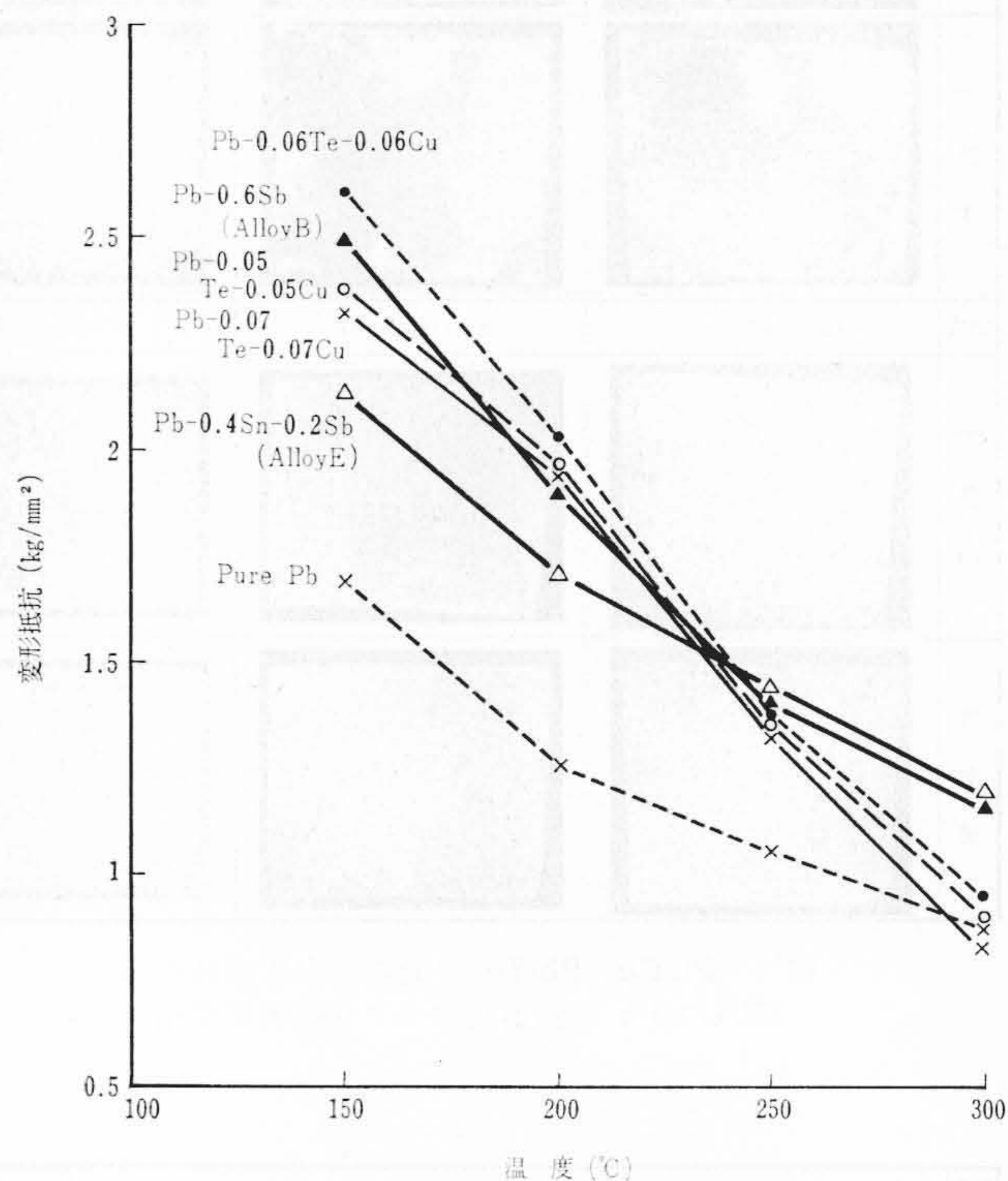


図6 各種鉛および鉛合金の熱間変形抵抗

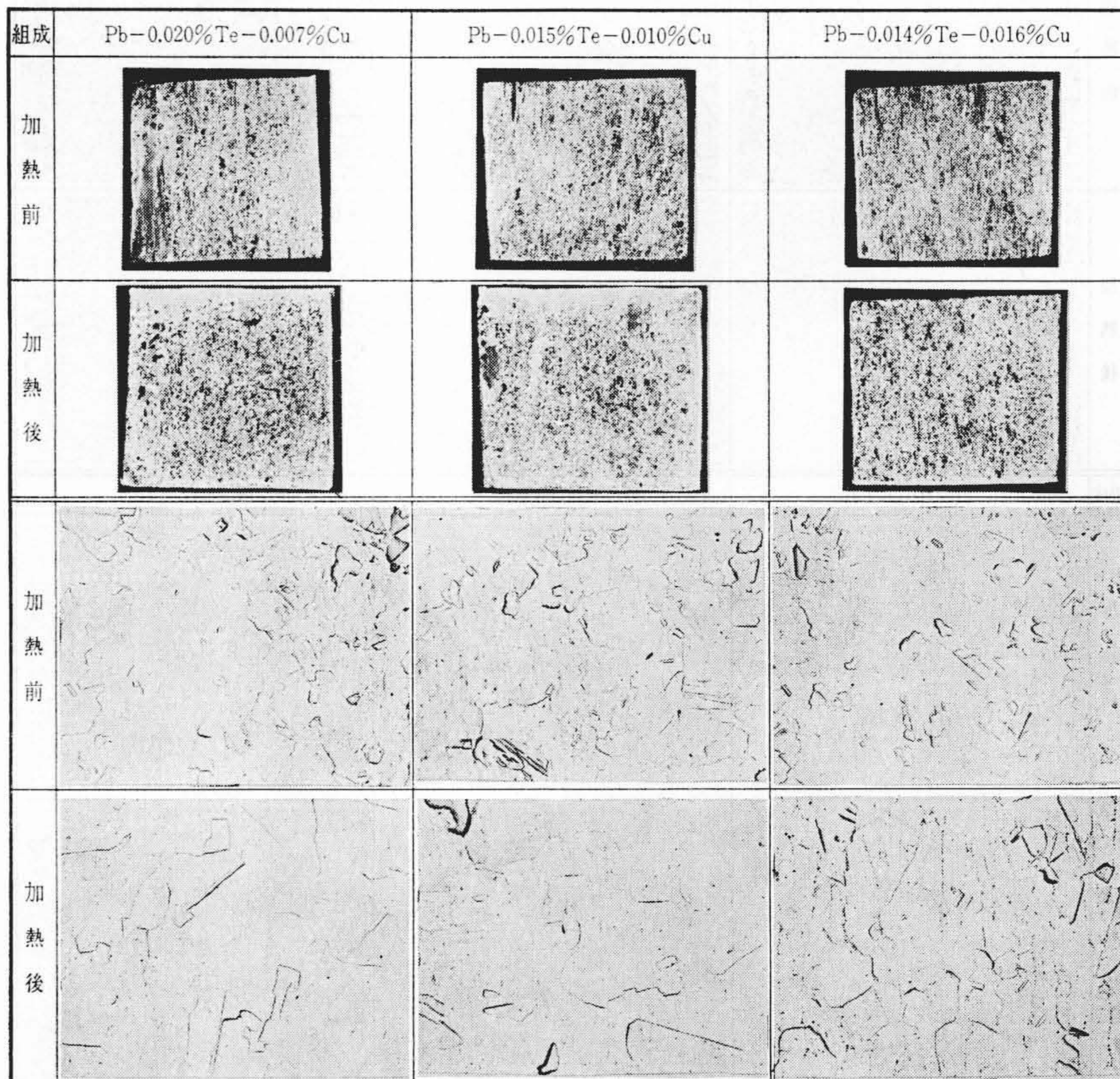


図7 Pb-Cu-Te 三元系合金圧延材の 250℃×1h 加熱前後のマクロおよびミクロ組織の変化 (倍率: マクロ ×1, ミクロ ×50)

工性を改善し、また Te 添加による常温での伸び特性の低下を償なうことである。

3.1 熱間変形抵抗の測定

3.1.1 実験方法

熱間変形抵抗の測定には種々な方法があるがここでは押出法を用いた。試験機は 100 t の熱間加工試験機でビレットの寸法は 40 mmφ×600 mmL、押出材寸法は 16 mmφ である。Pb-Cu-Te 系合金としては合金成分含有量の多いものを選んだ。また比較のために Pb-0.6% Sb 合金、E 合金、純鉛についても測定した。変形抵抗の計算は E. Siebel 氏の示した次式によった。

$$k = P/A \ln A/a$$

ただし P : 押出圧力 (kg)
 A : コンテナ断面積 (mm²)
 a : 押出材断面積 (mm²)
 k : 変形抵抗 (kg/mm²)

なお押出比は 14、押出速度は 144 mm/min である。

3.1.2 実験結果

図 6 に示すように 150°C では Pb-Cu-Te 系合金のほうが E 合金などより変形抵抗が大きく Pb-0.6% Sb と同等であるが、この関係は 250°C ぐらいから逆転し 300°C では完全に低くなり純鉛とほぼ等しくなる。したがって連続被鉛機における押出温度範囲である 250~300°C では、押し出しに要する力は純鉛とほとんど変わらないことが推測できる。

3.2 結晶粒の成長阻止効果

前章の各二元系合金についての実験の結果 Pb-Cu-Te 三元系の場合も合金成分含有量が多くなれば問題なく結晶粒の成長が阻止できることは容易に推定でき、事実以前に行なった Pb-0.064% Te-0.065% Cu 共晶組成の圧延材の 70°C クリープ試験においても、破断に至る 2 年間の期間に結晶粒の粗大化した兆候は認められなかった⁽⁵⁾。したがってここでは合金成分含有量の少ない側の組成につき 3 種類ほど試験した。すなわち Te-rich な側として Pb-0.02% Te-0.007% Cu および Pb-0.015% Te-0.01% Cu、わずか Cu-rich な側とし

て Pb-0.014% Te-0.016% Cu という組成を選び 3. に述べたと全く同じ方法で加熱試験を行なった。その一例を図 7 に示す。

各合金のマクロ組織を比較してみると部分的には一部に結晶粒が成長した兆候が認められるが全般的に Pb-0.01% Cu および Pb-0.03 Cu で認められたような著しい成長はしていない。すなわちこの程度の含有量でかなりの結晶粒成長阻止効果があるといえよう。また加熱前の再結晶組織が明りょうでないところとか、再結晶しても非常に細かいところに加熱後やや大きい結晶粒が現われている。これはやはりひずみエネルギーの影響で、この部分の再結晶および結晶粒の成長が他の部分より促進させた結果とみるべきであろう。

一方ミクロ組織の変化を観察すれば加熱後いずれもやや結晶粒が成長しているがその傾向はそれほど著しくない。また分散相の様相については Cu-rich な合金の場合には casting 時の cell boundary に沿った分布状況が認められるが、Te-rich になるとその傾向は少なくなっていく。同様な現象は前述の二元系の際にも認められている。その原因の一つは Pb-Te 系および Pb-Cu 系における分配係数⁽¹³⁾の差により cell boundary segregation が促進された結果によるものではないかと思われるが、この関係についてはさらにミクロ的な検討を必要とする。

3.2.1 機械的性質

ここでは二元系と同じく引張試験とマイクロビッカースかたき試験のみを行なった。表 2 はその結果であるが、特に目だった傾向は示していない。ただし伸びについてはやはり Cu の添加量に伴い増加する傾向にあるようである。

表 2 Pb-Cu-Te 系合金圧延材の機械的特性

合金組成	引張強さ (kg/cm ²)	伸び (%)	かたさ (Hv, 荷重 25 g)
Pb-0.020% Te-0.007% Cu	202	31	8
Pb-0.013% Te-0.01% Cu	200	28	7.5
Pb-0.014% Te-0.016% Cu	206	37	7.8

(注) 測定側は 3 試料の平均値。

表 3 各種鉛被用合金押出材の加熱による結晶粒度および機械的特性の変化

試料	公称組成 (%)	平均結晶粒径 (mm)					引張強さ (kg/mm ²)			伸び (%)			IPCEA 屈曲試験結果			U 字形伸縮疲労試験*		
		加熱前 (A)	120°C× 200h (B)	120°C× 300h	200°C× 80h	(B)/(A)	加熱前 (C)	120°C× 200h (D)	(D)/(C)	加熱前 (E)	120°C× 200h (F)	(F)/(E)	加熱前 (G)	120°C× 200h (H)	(H)/(G)	加熱前 (I)	120°C× 200h (J)	(J)/(I)
純鉛	Pb; 99.99	0.34	1.05	1.04	—	3.1	124.1	128.6	1.04	47.4	35.8	0.76	47	45	0.96	×10 ⁴ 3.2	×10 ⁴ 2.8	0.87
E 合金	Sn; 0.40																	
	Sb; 0.20	0.078	0.53	—	—	6.8	174.5	152.0	0.87	45.3	38.1	0.84	25	20	0.80	4.0	2.3	0.58
½E 合金	Sn; 0.20 Sb; 0.10	0.099	0.55	0.05	—	5.6	173.1	143.8	0.83	46.5	38.9	0.84	43	27	0.63	5.1	3.4	0.67
½C 合金	Sn; 0.20 Cd; 0.075	0.077	0.38	—	1.77	4.9	142.8	151.6	1.06	50.4	40.3	0.80	40	27	0.68	3.7	3.4	0.92
Pb-Cu- Te 系 合金	Te; 0.075 Cu; 0.005	0.057	0.15	—	—	2.6	128.8	135.9	1.05	46.6	39.4	0.85	46	39	0.85	3.7	3.2	0.87
	Te; 0.015 Cu; 0.01	0.068	0.069	—	0.12	1	131.2	142.1	1.09	45.0	41.5	0.92	52	47	0.90	5.1	4.6	0.90
	Te; 0.03 Cu; 0.02	0.081	0.080	0.075	0.10	1	133.5	146.0	1.09	55.7	43.6	0.78	48	49	1.02	6.1	5.8	0.95
	Te; 0.05 Cu; 0.02	0.078	0.074	—	—	1	140.3	160.6	1.14	48.5	43.4	0.89	55	47	0.85	5.4	5.0	0.93
	Te; 0.03 Cu; 0.03	0.092	0.089	0.091	0.088	1	145.3	157.6	1.08	48.5	40.7	0.84	49	46	0.94	6.0	6.4	1.07
	Te; 0.04 Cu; 0.04	0.096	0.092	0.094	0.091	1	148.3	162.5	1.09	46.7	41.1	0.88	53	53	1.00	6.8	6.4	0.94
	Te; 0.05 Cu; 0.05	0.074	0.073	0.068	0.093	1	156.1	168.4	1.08	43.1	39.1	0.91	55	48	0.87	7.1	7.4	1.04

(注) (1) * 破断までの回数。

(2) 機械的特性に関する測定値はすべて 3 試料の平均値である。

4. Pb-Cu-Te 系合金押出材の特性

Pb-Cu-Te 三元系合金の変形抵抗は押出温度においては、純鉛と同程度になるということが明らかになったので、連続被鉛機にて押出実験を行ない、各種押出材について主として熱安定性について検討した。供試材は7種の Pb-Cu-Te 系合金、純鉛、 $\frac{1}{2}$ E, E, $\frac{1}{2}$ C 合金押出材である。

4.1 加熱による結晶粒の成長

加熱条件としてはここでは乾燥工程を想定し $120^{\circ}\text{C} \times 200\text{ h}$ 、それからやや過酷な条件として $200^{\circ}\text{C} \times 80\text{ h}$ を採用した。表3の平均結晶粒径は鉛管の断面を8等分した点で比較法にて測定した8個の値の平均値で、これを見ると Pb-Cu-Te 系合金の熱安定性が他と比較して著しくすぐれていることがわかる。また結晶粒の粗大化を阻止する限界組成は 120°C の加熱を想定した場合には Pb-0.015% Te-0.01% Cu であり、それ以下の含有量になるとやや成長する傾向になることがわかる。

4.2 機械的特性

加熱試験に供した各種試料につき $120^{\circ}\text{C} \times 200\text{ h}$ 、加熱前後の機械的特性の変化を調べる目的で引張試験、IPCEA 屈曲試験、U字形伸縮疲労試験を行なった。

4.2.1 引張試験結果

押出鉛管を6号試験片の形に打ち抜き、 10 mm/min の引張速度で試験した。標点距離は 90 mm である。引張強さについては E, $\frac{1}{2}$ E 合金を除いていずれも加熱後やや増加している。これは合金成分あるいは微量不純物による時効の影響と考えられる。その後の補足試験によればさらに長時間加熱した場合には平行線をたどるかやや軟化の傾向を示す。伸びについてはいずれも加熱後減少しているが減少率から見ると純鉛、 $\frac{1}{2}$ C 合金などが比較的大きい。ただしこのデータはあくまで短時間破壊試験の結果であり、長時間のクリープ時の挙動まで類推することはできない。たとえば E 合金などは $0.0001\%/h$ 程度のごく小さいひずみ速度のクリープの場合には、2~3% 程度の伸びしか示さないいわゆる diminishing creep ductility を呈することが報告されている⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。

4.2.2 IPCEA 屈曲試験

曲げ特性を調べるために IPCEA の定めた鉛被用屈曲試験を用いた。試料把持部の曲率半径は 3 mm 、引張応力は 600 g/mm^2 である。表3に示すようにくり返し曲げ性能の劣るのは E 合金、加熱後の劣化が目だつのは $\frac{1}{2}$ C, $\frac{1}{2}$ E 合金などで Pb-Cu-Te 系合金は加熱前後の差がほとんどなく、また絶対値も良好な曲げ特性を保有している。

4.2.3 U字形伸縮疲労試験⁽¹⁾

試験速度は 14 回/min 、水平方向のストロークは 10 mm 、初期ひずみは 0.2% で試験片の寸法は JIS 6 号試験片相当である。Pb-Cu-Te 系合金を除き加熱による劣化の程度がかなり大きい。一方 Pb-Cu-Te 系について着目すればやはり成分含有量の多いものほどこの特性に関してはすぐれているようである。

5. 結 言

Pb-Cu-Te 系合金について Cu および Te 分散相による結晶粒成長阻止効果を主体として、各種基礎的調査および検討を行なった。また各種押出材について加熱前後の機械的特性の変化を測定した。結果を要約すると次のようになる。

- (1) 鉛被用合金を大別すると固溶体形と分散強化形に分類でき最近の状況などから判断すると将来の鉛被用合金は現在の固溶体形より分散強化形へ移行していくであろう。

- (2) Pb-Cu 二元系については $250^{\circ}\text{C} \times 1\text{ h}$ の加熱によって結晶粒の成長が阻止できる限界組成は Pb-0.05% Cu 付近である。
- (3) Pb-Te 二元系については同じ加熱に対して Te 含有量 0.01% で結晶粒成長阻止効果が現われる。
- (4) Cu および Te の分散相として果たす効果の差については Te が PbTe という安定な金属間化合物を作るに対して、Cu はそのまま晶出し、それらの容積比が同じ重量%の配合の場合 Cu/PbTe = $1/2.67$ となる。また分散相の分布状況については Cu が cell boundary に明りょうに晶出し圧延加工後もその状態が残存するのに対して PbTe はその傾向が少なく分散状況がより均一である。結晶粒成長阻止効果にはそのような分散状況の差と量的な差が相乗してきいてくると考えられる。
- (5) Pb-Te 系の機械的特性については Te 含有量が増すに従い急激に引張強さを増し伸びが減ずる。この傾向は Pb-0.025% Te 共晶組成付近まで著しくそれ以上になると次第に飽和してくる。Pb-Cu 系については添加量の増加に伴いきわめてゆるやかに強さと伸びを同時に増していく。ただし伸びについては 0.03% Cu 程度でやはり飽和する。
- (6) 合金成分含有量の多い Pb-Cu-Te 三元系合金の熱間変形抵抗試験によれば 150°C では Alloy E などより変形抵抗が大きく Alloy B と同等であるが、この関係は 250°C ぐらいかから逆転して 300°C では純鉛とほぼ等しい値にまで低下する。
- (7) 成分含有量の少ない Pb-Cu-Te 系合金の $250^{\circ}\text{C} \times 1\text{ h}$ 加熱試験の結果、結晶粒成長阻止効果はここで選択した3種の組成いずれについても認められた。
- (8) Pb-Cu-Te 系合金の引張試験の結果 Cu の添加は伸びの回復に役だつ。
- (9) 連続被鉛機による押出材の加熱試験の結果、Pb-Cu-Te 系合金は良好な結晶粒成長阻止効果を示した。そして $120^{\circ}\text{C} \times 200\text{ h}$ の加熱を対象とした場合、阻止効果に及ぼす成分含有量の限界は Pb-0.15% Te-0.01% Cu 程度である。
- (10) Pb-Cu-Te 系合金押出材の機械的特性は E 合金、 $\frac{1}{2}$ C 合金などの汎用鉛被合金と比較するとすぐれており、特に加熱によって劣化しないことが特長である。

終わりに臨み種々ご指導いただいた日立電線株式会社日高工場の幹部各位ならびに実験遂行に協力くださった関係各位に深謝の意を表する。

参 考 文 献

- (1) 山路, 大内: 日立評論 42, 378 (昭 35-3)
- (2) 山路, 大内: 日立評論 40, 412 (昭 33-3)
- (3) 大内: 日立評論 42, 1327 (昭 35-12)
- (4) 大島: 日立評論 47, 1687 (昭 40-10)
- (5) 山路, 大内: 日立評論 39, 1924 (昭 33-11)
- (6) 山路, 大島: 日立評論 37, 1207 (昭 31-8)
- (7) J. N. Greenwood, J. H. Cole: Metallurgia, 39, 121 (1949)
- (8) J. N. Greenwood, J. H. Cole: Metallurgia, 36, 233 (1947)
- (9) J. Mckeown, L. M. T. Hopkin: Metallurgia, 41, 135, (1950)
- (10) J. Mckeown, L. M. T. Hopkin: Metallurgia, 41, 219, (1950)
- (11) A. Latin: J. Inst, Metals, 81, 529, (1952-53)
- (12) S. A. Hiscock: Lead and Lead Alloy for Cable Sheathing, 188, (1961 London)
- (13) W. C. Winegard (大野訳): 金属凝固学概論 (昭 41-3, 地人書館)
- (14) A. Latin: Engineering, 170, 121 (1950)
- (15) S. A. Hiscock: Electrical Journal, 164, 1102, (1960) and 164, 1339, (1960)